

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX  
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR  
ALI CHAMI KHAZRAJI

ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DES FACTEURS INDUISANT LE PLAQUAGE  
EN LITHOGRAPHIE OFFSET

AVRIL 2011

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

# UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

## DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (PH.D.)

Programme offert par l'Université du QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

### ÉTUDE PHYSICOCHIMIQUE DES FACTEURS INDUISANT LE PLAQUAGE EN LITHOGRAPHIE OFFSET

PAR

ALI CHAMI KHAZRAJI

---

Prof. François Brouillette, directeur de recherche	Université du Québec à Trois-Rivières
--	---------------------------------------

---

Prof. Bruno Chabot, président du jury	Université du Québec à Trois-Rivières
---------------------------------------	---------------------------------------

---

Prof. Patrice Mangin, codirecteur de recherche	Université du Québec à Trois-Rivières
--	---------------------------------------

---

Prof. Sylvain Robert, évaluateur	Université du Québec à Trois-Rivières
----------------------------------	---------------------------------------

---

Dr Joe Aspler, évaluateur externe	FPInnovations
-----------------------------------	---------------

Thèse soutenue le 01 04 11

## Avant - propos

Il est pratiquement impossible aujourd'hui pour une presse, surtout offset, d'imprimer toujours dans des conditions parfaites. À cause de la problématique de l'impression des papiers chargés aux carbonates de calcium précipité et couchés par des pigments ultrafins, notre recherche a eu justement pour but d'approfondir les connaissances physicochimiques des interactions qui se produisent entre certains facteurs responsables de la formation du plaquage en impression lithographie offset heatset (avec séchoir).

Le plaquage est le résultat d'interactions complexes touchant un très grand nombre de facteurs décrits dans la revue de littérature présentée au Chapitre 3. Pourtant, l'évaluation rigoureuse de la contribution de chaque facteur, certes, pris individuellement et en interaction permettra de dépister les causes principales du plaquage pour trouver des solutions adéquates. Afin d'atteindre cette fin, nous avons étudié les interactions susceptibles de se produire entre quatre facteurs influents : la solution de mouillage, le papier, l'encre et le blanchet. Dans ce cadre, notre étude a été répartie en quatre axes de recherche :

- Le 1<sup>er</sup> axe a concerné la caractérisation du papier traité par la solution de mouillage et les effets de cette solution sur les propriétés physicochimiques du papier;
- Le 2<sup>e</sup> axe a concerné la caractérisation de ces matières dissoutes dans les résidus de la solution de mouillage après l'interaction de la solution de mouillage avec le papier;
- Le 3<sup>e</sup> axe a concerné une étude globale lorsque le papier, la solution de mouillage, l'encre et le blanchet interagissent;
- Le 4<sup>e</sup> axe a concerné une étude parallèle de la contribution du pigment magenta dans la libération d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$ .

## Remerciements

*À titre de Reconnaissance*

*Gratitude*

*Amour propre*

*Affection*

...

*À mes parents*

*À mes sœurs et mes frères*

*À mes proches familiaux*

*À mes amis*

Je remercie chaleureusement mes directeurs de recherche Dr François Brouillette et Dr Patrice J. Mangin pour leur appui, encouragement, confiance, humanisme...

Je remercie Dr Agnès Lejeune pour sa contribution pour les images MEB et les analyses XPS, Josée Doucet et Michel Paquin pour leur aide technique.

Je remercie le Centre Intégré en Pâtes et Papiers (CIPP) à l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) pour les facilités que nous avons trouvées dans cet édifice et sa contribution importante dans les démarches de notre recherche scientifique.

Je remercie la Chaire industrielle Ciba des produits chimiques papetiers et le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) du Canada pour leur appui financier des travaux décrits ci-après.

Avril 2011

## Résumé

Il est possible qu'il existe dans le procédé offset plusieurs interactions complexes entre un très grand nombre de facteurs. Cependant, l'évaluation rigoureuse de la contribution des facteurs pris individuellement et en interaction permet de bien établir un diagnostic des causes principales du phénomène de plaquage. La compréhension des interactions physicochimiques entre les différents facteurs au cours de l'impression offset est très importante pour améliorer la qualité du produit imprimé.

Le procédé offset est très important dans le marché de l'impression par rapport à la flexographie, la typographie, etc. Cependant, il n'est pas exempt de problèmes comme le peluchage, le plissage, l'arrachage, le poussiérage et, en particulier, le plaquage. Les facteurs derrière le plaquage sont variés et complexes puisqu'ils proviennent de plusieurs sources. Par exemple, la solution de mouillage, le papier, l'encre, et le blanchet. Chacune de ces sources se compose de plusieurs matières. La solution de mouillage se compose d'eau, d'agents tensioactifs, de gomme arabique et d'une solution tampon pour ajuster le pH. L'encre se compose des pigments colorants, des véhicules dispersants et des additifs. En plus des fibres cellulosiques, le papier supercalandré contient des charges minérales et le couché léger des matières chimiques à sa surface (couchage).

Le plaquage est une accumulation de matières indésirables sur la surface du blanchet offset. C'est un problème très inquiétant pour de nombreux imprimeurs offset. Les accumulations de matières indésirables peuvent se produire à n'importe quel moment et peuvent varier avec le temps et les matériaux utilisés. Ces matières interagissent au niveau du contact plaque/blanchet et blanchet/substrat. Il s'agit d'interactions complexes au niveau de la pince au moment de l'impression.

D'une part, la phénoménologie de l'accumulation sur les blanchets d'une presse offset comprend deux types de dépôt : le premier est un dépôt direct de matières provenant de matériaux utilisés dans l'impression (poussiérage, peluchage, arrachage, plissage, problème de couleur, monté en épaisseur de l'encre, etc.) et le deuxième dépôt venant de

corps étrangers issus des interactions entre les matières (précipités de sel, savons de calcium). Les matériaux plaqués et leur proportion sont complexes et variés et se composent d'un ensemble d'amalgames de débris. Ces amalgames sont des substances d'encre comme les pigments et les cires qui réagissent avec la solution de mouillage et des composants du papier tels que les charges minérales et les liants des couches qui sont des extraits de l'encre émulsionnée et de la solution de mouillage. Il se produit une compétition entre la pénétration de l'encre, liée à la porosité/rugosité du papier, et l'étalement à la surface, qui dépend de la mouillabilité. D'autre part, il est proposé ici que certains contaminants chimiques provenant de la formation du papier à base de fibres vierges ou recyclées pourraient avoir aussi un impact décisif.

Les caractéristiques physico-chimiques de la formation du plaquage sont complexes et variées. En outre, elles sont en grandes parties inconnues. D'après notre recherche et la revue de littérature, nous avons pu identifier quatre causes principales du plaquage :

1. Dissolution des matières nuisibles du papier, notamment, les ions calcium pouvant provenir de
  - Carbonate de calcium utilisé comme charge dans la fabrication du papier
  - Dureté naturelle de l'eau
  - Pigment magenta
2. Absorption excessive de la solution de mouillage ou du véhicule d'encre dans le papier
3. Évaporation excessive du véhicule d'encre
4. Adsorption des agents tensioactifs de la solution de mouillage à la surface

Les solutions de mouillage sont des composants essentiels dans le procédé offset. Il est bien connu que les solutions de mouillage sont acides (pH entre 4 et 5). Au cours de l'impression, des ions hydrogène et d'autres composants chimiques de la solution de



mouillage peuvent pénétrer avec la phase liquide dans le substrat et dissoudre des matières nuisibles tels que les ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  présents dans le papier sous forme de carbonate de calcium précipité. Les ions calcium sont une cause majeure de problèmes tels que les dépôts sur les blanchets. Malgré ces inconvénients, les imprimeurs préfèrent des solutions de mouillage acide tamponné pour une meilleure qualité d'imprimée.

Dans notre recherche, la solution de mouillage (pH 4,5) a dissout la totalité du carbonate de calcium présent dans LWC et SC en moins de 10 secondes d'interactions. La solution de mouillage (pH 7) a aussi dissout une quantité considérable du carbonate de calcium de ces papiers. Les résultats ont montré que le temps d'interaction de quelques secondes a suffit pour dissoudre des quantités importantes voire la totalité de matières nuisibles de LWC et SC.

L'investigation avec XPS a révélé l'existence en plus du kaolin dans le couchage et l'intérieur de LWC, aussi des traces du calcium. Ces traces de calcium présentes dans le couchage et la base de LWC ont été dissoutes, puis filtrer hors de l'échantillon. Bien que l'argile ne soit pas aussi sensible au pH que le carbonate de calcium, les agents tensioactifs et la force ionique présents dans la solution de mouillage ont, peut-être, favorisé le détachement des particules de kaolin à la surface de LWC. En conséquence, de larges trous de bonnes dimensions sont apparus à la surface de LWC sans pouvoir confirmer que c'était l'œuvre de la solution de mouillage. En fait, la solution de mouillage peut agir comme un électrolyte.

La rugosité et la porosité de LWC et SC ont été significativement augmentées, laissant des matières qui peuvent être détachées facilement par les tirants élevés d'encre offset. Des déviations verticales et des irrégularités sont aussi apparues. Ce nouvel état détermine d'une façon critique le comportement de LWC et SC dans l'impression offset. La rugosité est souvent un bon prédicateur de la performance d'un composant mécanique. Les déviations et les irrégularités peuvent former des sites de nucléation dans le réseau fibreux. En conséquence, l'environnement devient favorable au tirant élevé d'encre offset pour détacher facilement les matières nuisibles de la surface de LWC et SC. D'où, une forte probabilité de la formation du plaquage pendant l'impression offset.

D'autre part, les pigments ultrafins créent de nombreux pores ultrafins à la surface de LWC. Cela favorise l'absorption de la solution de mouillage et l'encre, notamment, son véhicule.

L'une des sources importante d'ions calcium étudiée dans cette thèse est le pigment magenta (molécule Lithol Rubin ou sel de calcium de la molécule 3-hydroxy-4-[(4-méthyl-2-sulfophényl) d'acide carboxylique azo]-2-naphtalène). Toutefois, la contribution effective du pigment magenta n'a pas été clairement établie dans les études précédentes. Le pH et la force ionique pourraient avoir des effets décisifs sur la quantité d'ions calcium libérée par le pigment magenta. Par conséquent, nous avons pu déterminer la contamination potentielle du système de la solution de mouillage par des ions de calcium présents dans le pigment magenta.

Nous avons utilisé une électrode sélective ionique (ISE) pour mesurer la constante de dissociation du complexe Lithol Rubin-Calcium à différents pH et forces ioniques. L'objectif étant d'essayer de recréer les mêmes conditions présentes dans une presse offset réelle. Nous avons utilisé un protocole de dosage conductimétrique pour déterminer les valeurs de pKa de deux groupes acides, l'acide carboxylique et l'acide sulfonique, présents dans la molécule Lithol Rubin. Nous avons également déterminé les impuretés qui pourraient interférer avec l'électrode sélective ionique et la présence potentielle d'ions calcium libres en utilisant ICP-OES.

Nos résultats ont indiqué que l'effet du pH a été comme prévu : comme le pH baisse, la constante de dissociation du calcium augmente résultant d'une forte concentration d'ions calcium libres. L'effet de la force ionique est plus compliqué, mais il semble que la force ionique faible ( $10^{-3}$  M) a empêché la dissociation du calcium tandis que la force ionique élevée (1,0 M) l'a favorisée. Enfin, nous avons pu montrer que le protocole du dosage conductimétrique des groupes acides sulfonique et carboxylique, qui a été initialement développé pour les pâtes, peut être appliqué avec succès aux dispersions non fibreuses. Sur la base de ces résultats, nous concluons qu'une force ionique élevée et un pH bas, qui sont souvent présents dans les rotatives offset commerciales, peuvent favoriser la

dissociation du complexe Lithol Rubin–Calcium, puis la formation des dépôts dans le système de la solution de mouillage.

## Table des Matières

Avant - propos .....	ii
Remerciements .....	iii
Résumé .....	v
Table des Matières .....	x
Liste des Figures.....	xiv
Liste des Tableaux.....	xvi
Liste des Équations.....	xvii
Liste des Abréviations.....	xix
Chapitre 1 - Introduction .....	1
1.1 Historique du procédé.....	6
1.2 La lithographie et l'offset.....	8
1.3 Principes de la lithographie offset.....	8
1.3.1 Principe versus réalité physicochimique.....	9
1.4 Éléments du procédé.....	10
Chapitre 2 - Les paramètres : solution de mouillage, encre, papier et blanchet.....	11
2.1 La solution de mouillage.....	11
2.1.1 Système de mouillage .....	11
2.1.1.1 La dynamique du mouillage.....	12
2.1.1.2 Systèmes mouilleurs .....	12
2.1.1.3 Quelques notions de mouillage.....	13
2.1.1.4 Le mouillage en offset .....	14
2.1.1.5 Importance de la solution de mouillage .....	16
2.2 L'encre .....	17

2.2.1 Système encreur .....	18
2.2.2 Alternance du mouillage/encrage en offset.....	18
2.2.3 Équilibre eau/encre .....	19
2.2.4 Plaque offset.....	20
2.2.5 Blanchet .....	22
2.3 Les papiers utilisés en offset.....	24
2.3.1 Propriétés de surface .....	25
2.3.2 Équation fondamentale de la topographie.....	26
2.3.3 Combien d'eau va sur le papier en impression offset ? .....	27
Chapitre 3 - Le plaquage : revue de la littérature .....	29
3.1 Définition du plaquage.....	29
3.2 Les causes du plaquage.....	33
3.2.1 Rôle du papier .....	33
3.2.2 Influence des propriétés du papier sur le procédé d'impression .....	34
3.2.3 Les possibilités de contamination par le papier .....	36
3.2.3.1 Rôle des pores dans l'absorption du véhicule d'encre.....	36
3.2.3.2 L'impact des changements dans la structure de couchage : porosité.....	37
3.2.3.3 Effets sur l'angle de contact.....	38
3.2.3.4 Effet du type de pigment de charge sur les propriétés de surface.....	38
3.2.3.5 Rôle des pores dans la fixation de l'encre dans le papier couché.....	39
3.2.3.6 Facteurs d'immobilisation .....	40
3.2.3.7 Absorptivité .....	41
3.2.4 Rôle de l'encre .....	42
3.2.4.1 Tirant de l'encre.....	44
3.2.5 Rôle de la solution du mouillage.....	47
3.2.6 Rôle du calcium .....	49
3.2.6.1 Le carbonate de calcium .....	49
3.2.6.2 Le pigment magenta.....	50
3.2.6.3 Dureté naturelle de l'eau.....	51

3.2.7 Énoncé des causes principales du plaquage dans le cadre de l'étude .....	52
3.3 Les moyens de contrôle du plaquage .....	54
3.3.1 Méthodes prédictives .....	55
3.3.2 Traitement de la surface du papier .....	56
3.4 Composition chimique des dépôts de plaquage .....	57
3.5 Objectif .....	61
Chapitre 4 - Matériel et méthodes .....	63
4.1 Matériel .....	63
4.2 Pigment magenta .....	70
4.3 Méthodes d'analyse .....	70
4.3.1 Analyse du pigment magenta .....	70
4.3.2 Analyse thermique .....	72
4.3.3 Analyse spectroscopique infrarouge .....	74
4.3.4 Analyse surfacique .....	74
4.3.5 Analyse quantitative .....	75
4.3.6 Caractérisation des résidus de la solution de mouillage .....	76
Références générales .....	78
Chapitre 5 - Liste des communications .....	88
5.1 Revues avec comité de lecture .....	88
5.2 Conférences avec prétirés .....	88
5.3 Conférences .....	89
Chapitre 6 - Publications .....	91
6.1 Physicochemical Study of Factors Inducing the Piling in Heatset Offset Lithography - Characterization of Sheets Treated with fountain solutions .....	92
6.2 Dissolution of Detrimental Material from SC and LWC Sheets by Heatset Offset Fountain Solutions .....	109
6.3 Characterization of Interactions between Paper, Fountain Solution, Ink, and Blanket .....	128

6.4 Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography .....	156
Conclusions générales .....	170

## Liste des Figures

Figure 1.1	Parts de marché des différents procédés d'impression en 2010 ....	1
Figure 1.2	Rotative offset à 4 unités de couleurs .....	3
Figure 1.3	Illustration de plusieurs types de plaquage .....	5
Figure 1.4	Première presse lithographique inventée par Aloïs Senefelder (1798) .....	8
Figure 1.5	Plaque offset en aluminium grainé (a : grossie cent fois; b : grossie 2000 fois) .....	9
Figure 1.6	Impression offset (lithographie) a : composante d'une unité d'impression; b : principe de base .....	9
Figure 1.7	Illustration d'une unité d'impression d'une presse rotative offset	10
Figure 2.1	Schéma de principe de l'offset (dynamique) .....	12
Figure 2.2	Mouillabilité des surfaces et des angles de mouillage .....	13
Figure 2.3	Sections de goutte en équilibre sur une surface plane et parfaitement lisse .....	14
Figure 2.4	Interaction eau-huile .....	15
Figure 2.5	Goutte d'encre sur la zone image .....	16
Figure 2.6	Goutte d'encre sur la zone non-image .....	16
Figure 2.7	Plaque offset .....	20
Figure 2.8	Blanchets : (A) Blanchet conventionnel; (B) Blanchet compressible .....	23
Figure 2.9	État de surface du papier (calandrage) .....	25
Figure 2.10	Section et profil d'un papier .....	26
Figure 2.11	Schéma représentatif du calcul de la porosité dans l'Éq. 2.4.....	26
Figure 2.12	Profil de surface du papier .....	27
Figure 3.1	Mécanisme d'aquapiling dans la pince d'impression. Le diagramme comme le papier se déplace de gauche à droite dans une ligne de contact d'impression ultérieure .....	32
Figure 3.2	Structure des pores par porosimétrie au mercure .....	35
Figure 3.3	Plaquage en aval «downstream piling» .....	43
Figure 3.4	Structure chimique de la molécule Lithol Rubin, le pigment magenta .....	50



Figure 4.1	(a) Structure chimique du DGBE (b) Structure chimique de l'EGBE.....	66
Figure 4.2	Structure chimique de l'acide citrique .....	66
Figure 4.3	(a) Structure chimique du citrate de sodium; (b) citrate de calcium.....	66
Figure 4.4	Dispositif de mouillage de Cobb (ou mouillage Cobb) .....	69
Figure 4.5	EDTA «Ethylenediaminetetraacetic acid» ou acide éthylène diamine tétracétique .....	77

## Liste des Tableaux

Tableau 1.1	Les premiers signes d'écriture (–30 000 à –300) .....	6
Tableau 2.1	Valeurs typiques pour une plaque d'impression offset .....	21
Tableau 2.2	Valeurs caractéristiques des tensions de surface et interfaciale...21	
Tableau 3.1	Composantes chimiques de l'eau naturelle.....	52
Tableau 3.2	Quelques facteurs affectant le plaquage.....	53
Tableau 3.3	Composition typique de matériel plaqué ou entassé.....	59
Tableau 4.1	Composants de la solution de mouillage .....	64
Tableau 4.2	Description des produits chimiques de la solution de mouillage.	65
Tableau 4.3	Propriétés de SCA, SCA+ et LWC .....	67
Tableau 4.4	Couleur des encres offset LWC et SC .....	67
Tableau 4.5	Conditions expérimentales pour les analyses thermogravimétriques .....	73

## Liste des Équations

$S = \gamma_S - \gamma_L - \gamma_{SL}$	Éq. 2.1 .....	13
$\cos \theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}$	Éq. 2.2 .....	14
$\cos \theta = \frac{\gamma_{S-H_2O} - \gamma_{S-huile}}{\gamma_{huile-H_2O}}$	Éq. 2.3 .....	15
$G_n = [\frac{1}{A} \int_0^A z^n da]^{\frac{1}{n}}$	Éq. 2.4 .....	26
$Z^2 = \frac{\gamma \cos \theta r t}{2\eta}$	Éq. 3.1 .....	37
$V = kNR^{\frac{3}{2}}t^{\frac{1}{2}}$	Éq. 3.2 .....	40
$P = A = 3\mu\eta r^2 / h^3$	Éq. 3.3 .....	44
$Tirant \propto \mu\eta r^2 / h^3$		
$Temps_{1/2} \propto (\eta / \gamma)(\lambda^4 / h^3)$	Éq. 3.4 .....	45
$T = \frac{AV_s\eta}{x^3}$	Éq. 3.5 .....	46
$T = K \frac{AV_s\eta^n}{X^m}$	Éq. 3.6 .....	46
$\frac{\eta_{h2}}{\eta_{h1}} = \frac{T_{h2}}{T_{h1}} \left( \frac{h2}{h1} \right)^{\frac{3}{2}}$	Éq. 3.7 .....	46
$T = a_0 + a_1\eta(D_h) + a_3 \frac{\eta(D_L)}{\eta(D_h)}$	Éq. 3.8 .....	46
$F(t) = \frac{3\pi\eta v_p(t)}{2h^3(t)} R_d^4(t)$	Éq. 3.9 .....	46
$F_{\max} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \left( \frac{9}{10} \right)^5 \eta \sqrt{a} R_d^4(0) h^2(0) h_{\min}^{-\frac{9}{2}}$	Éq. 3.10 .....	47
$Y = b + (X - b)F$	Éq. 3.11 .....	55
$\Delta C_{LR} = FC_{LR,0} (10^{\frac{\Delta E_{LR} - \Delta E_{Std}}{0,0296}} - 1)$	Éq. 4.1 .....	72

$\rho = \frac{m}{V}, Kg / l$	Éq. 4.2 .....	76
$A = 100(x - y)$	Éq. 4.3 .....	76

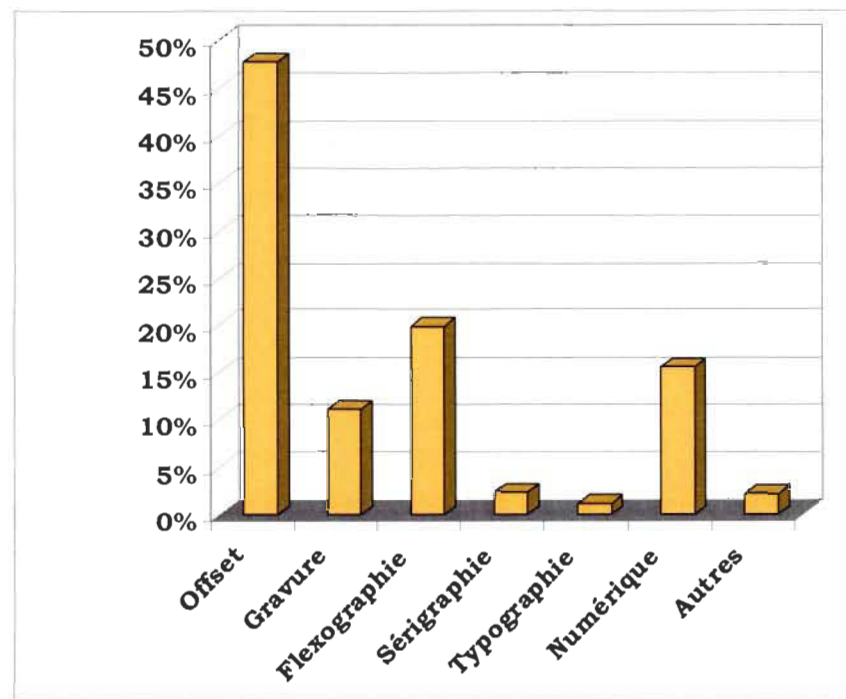
## Liste des Abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy
CIPP	Centre Intégré en Pâtes et Papiers
COV	Composés Organiques Volatils
CRSNG	Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada
DI	Deionized water ou eau déminéralisée
DGBE	Diethylene Glycol Butyl Ether
EDTA	EthyleneDiamineTetraacetic Acid
EGBE	Ethylene Glycol Butyl Ether
FTIR	Fourier Transformed InfraRed spectroscopy
GCC	Ground Calcium Carbonate
IA	La zone image
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
IGT	Instituut voor Grafische Technieken
IPA	Isopropyl Alcohol
IRTF	Spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier
ISE	Ion Selective Electrode
LR	Lithol Rubin
LWC	Light Weight Coated
MEB	Microscope Électronique à Balayage
NIA	La zone non-image, blanc ou réserve
NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada
PCC	Precipitated Calcium Carbonate
PPS	Parker Print Surf
RMS	Root Mean Square
SCA	SuperCalendered A
SCA+	SuperCalendered A+
SEM	Scanning Electron Microscope
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy
TGA	Thermogravimetry Analysis
TSD	Tension de Surface Dynamique
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

## Chapitre 1 - Introduction

Au Canada, l'industrie de l'impression représente plus que 70 500 employés dans 7 653 établissements. En 2008, ces employés ont produit plus de 10,5 G\$ de livraisons, dont 1,432 G\$ étaient en vente à l'exportation. Avec un multiplicateur de la production brute de 1,65, l'industrie va générer un montant supplémentaire de 8 G\$ dans d'autres secteurs de l'économie canadienne [1].

Il y a plusieurs procédés dans le marché représentés dans la Figure 1.1. Cependant, l'offset reste le procédé le plus dominant avec 47,7 % du marché de l'impression.

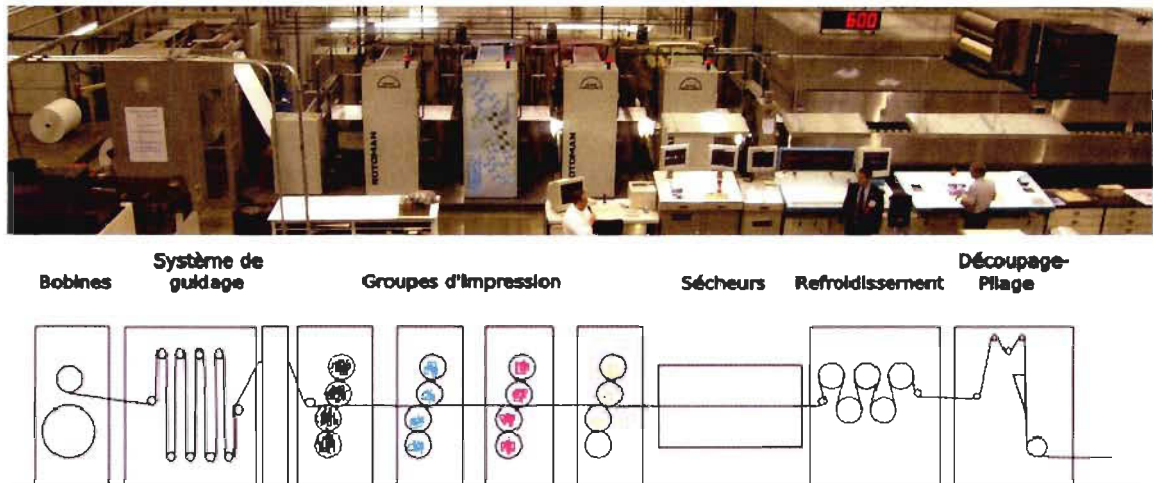


**Figure 1.1** Parts de marché des différents procédés d'impression en 2010 [2]

Contrairement aux prédictions de certains experts dans le monde de l'informatique, les ordinateurs ne pourront pas anéantir le papier. Toutefois, les ordinateurs changent la façon dont nous imprimons. Notons que selon les prédictions d'ici l'an 2025 (ou peut-être même plus tôt) l'impression numérique aura 25 % du marché de l'impression [3].

L'impression offset est née comme procédé d'impression de petits journaux. Il a depuis pris à peu près tous les petits, moyens et grands journaux. L'écart entre les circulaires typographiques (journaux, catalogues, annuaires, publicité, etc.) et le nombre de journaux typographique découle du fait que la typographie préserve encore un nombre relativement restreint de grands journaux. Il est difficile d'obtenir des chiffres précis pour l'offset par rapport à la typographie étant donné que certains journaux utilisent plus d'un procédé et que les tonnages ne sont pas nécessairement les mêmes pour les journaux et les circulaires. Également, plusieurs associations commerciales du secteur de l'impression ne compilent plus de statistiques pour le procédé typographique. Il y a 20 ans, on pensait que la flexographie, dominante dans le monde de l'emballage, ferait une percée importante en impression des publications. Cela s'est avéré ne pas être le cas. En Amérique du Nord, l'édition des journaux représente pour l'offset plus de 85% des circulaires (plus de 90% de tous les journaux) et toujours en hausse. Par contre, la typographie accapare moins de 15% des circulaires (moins de 10% de tous les journaux) et est en chute libre. Concernant la flexographie, sa part de marché se limite à 3 à 4% des circulaires et 2% de tous les journaux, lentement en diminution.

La lithographie offset ou offset est utilisée dans l'impression des magazines, journaux et catalogues. La complexité de l'opération d'impression est compensée par la qualité de l'impression et la facilité de fabrication des plaques. Le procédé offset se compose de la presse et des consommables. La presse comprend un cylindre porte-plaque, un cylindre porte-blanchet, un système de mouillage et un système d'encrage. Les consommables comprennent un substrat ou support (papier), la solution de mouillage, l'encre et le blanchet qui est une pièce maîtresse dans le procédé offset. La Figure 1.2 illustre une presse offset localisée au centre de recherche «Printing Industries of America» que j'ai visité avec le professeur François Brouillette en marge de la conférence TAGA tenue à Pittsburg, PA en 2007.



**Figure 1.2 Rotative offset à 4 unités de couleurs**

Selon le travail projeté, l'imprimabilité et le comportement sur presse du papier choisi jouent un rôle crucial, car ils doivent donner des résultats optimaux tout en réduisant au minimum les problèmes pendant l'impression. Il est important de connaître le papier afin de choisir celui qui offre le meilleur rapport qualité/prix. Tous les intervenants devraient acquérir le plus de connaissances possible sur la fabrication et les propriétés du papier, en plus de la solution de mouillage, des encres offset, du blanchet et de la configuration de la presse, car ces données influent fortement sur l'allure finale de l'imprimé et la capacité de l'imprimeur d'obtenir de bons résultats.

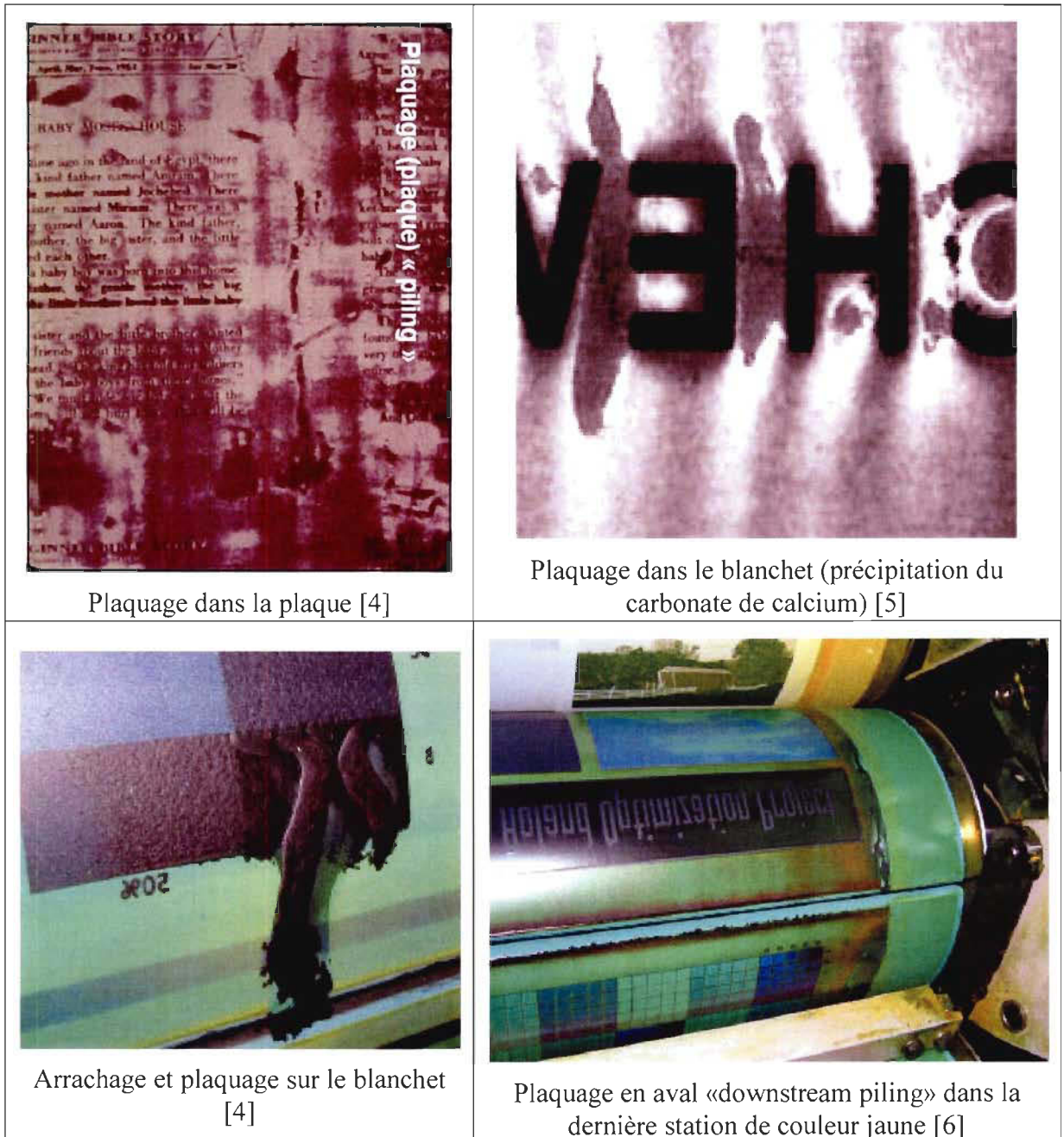
Malheureusement, bien que le procédé offset soit dominant par rapport aux autres procédés, il rencontre des problèmes variés, par exemple : le peluchage «linting», la délamination «splitting», l'arrachage «picking», le poussiérage «dusting» et finalement le plaquage «piling».

Qu'est-ce que le **plaquage** ? Il s'agit d'un phénomène qui nuit énormément au procédé d'impression offset. Les facteurs à l'origine de ce problème sont à la fois variés et complexes parce qu'ils proviennent de plusieurs sources. Le plaquage conduit à l'accumulation de déchets d'encres, de produits chimiques ou de matériaux sur les blanchets. Cela perturbe, à la fois, la qualité d'impression et la productivité de la presse. Cette accumulation peut se produire à n'importe quel emplacement de la presse en variant avec le temps et les matières utilisées. Le plaquage couvre un éventail de problèmes différents, dépendant de l'utilisateur et de leur interprétation du mot plaquage.



Le phénomène se rapproche de la contamination du blanchet ou «build-up», plaquage du blanchet ou plaquage-accumulation. L'accumulation de matériel peut également se transférer vers le haut du train de rouleaux, des débris étant transférés sur la plaque d'impression, le train de rouleaux ou le système de mouillage. Cela cause également un effet indésirable sur la qualité d'impression par contamination. Les sources principales du plaquage sont la surface du papier (couchage, charges, etc.) et l'encre (pigments). Le plaquage et la contamination du matériel peuvent se manifester dans divers problèmes d'impression reliés à l'image. Ceux-ci peuvent inclure un vide dans les zones images, des taches dans la copie, l'inégalité de la reproduction de la gamme de tons et la réduction de la propagation de l'encre ou graissage «scumming» dans les zones non-images. Dans certains exemples, la dégradation d'image est telle que, peu importe, les changements faits sur la presse, la qualité d'image reste inacceptable. Le plaquage perturbe également la productivité de la presse. Ceci mène aux casses de la feuille de papier en continu, la perte de qualité d'impression et l'accumulation des contaminants qui endommagent la surface des blanchets.

Différentes formes de plaquage peuvent se produire. Les mécanismes qui les gouvernent peuvent changer et l'impact de différentes variables sur la propension de chacun d'être formé changera. Nous illustrons ici quelques exemples de plaquage. La Figure 1.3 en haut à gauche montre le plaquage dans la plaque. Il s'agit d'une accumulation de divers matériaux. La Figure 1.3 en haut à droite montre la précipitation du carbonate de calcium sur le blanchet. La Figure 1.3 en bas à gauche montre une augmentation de l'épaisseur et la levée de l'encre sur le blanchet. La Figure 1.3 en bas à droite montre le plaquage en aval. Il s'agit d'une accumulation graduelle de l'encre : typiquement, l'encre noire de la première unité se dépose sur les derniers blanchets de la quatrième unité (jaune) en fonction de l'encre imprimée dans l'ordre des couleurs noir, cyan, magenta et jaune. Le plaquage peut être identifié le long du bord de la zone d'impression et aussi dans la région d'en-tête sur le blanchet.



**Figure 1.3 Illustration de plusieurs types de plaquage**

L'objectif général dans cette étude est de réduire la formation de plaquage par une compréhension physicochimique approfondie du phénomène; soit, définir les causes, la nature des interactions et les conditions à son origine. Le fait qu'il n'existe pas de méthode universelle pour réduire la formation de plaquage provient du peu de compréhension du phénomène.

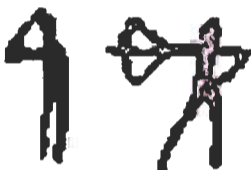
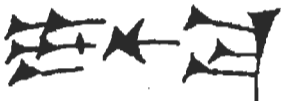


Les méthodes traditionnelles pour régler un problème de plaquage consistent à essayer différents produits, surtout des solutions de mouillage, jusqu'à la disparition du problème. Il est cependant généralement accepté que le plaquage provienne d'interactions entre différents composants du procédé d'impression. Il est aussi fréquent qu'une solution de mouillage efficace dans une salle d'impression ne le soit pas dans une autre dans des conditions en apparence similaires.

Dans cette étude, nous avons ciblé la compréhension du phénomène de plaquage en suivant l'évolution des substances composant la formation de plaquage en accumulation, composition et nature.

### 1.1 Historique du procédé

Le Tableau 1.1 donne un peu une idée sur l'évolution de l'écriture humaine au cours du temps.

**Tableau 1.1 Les premiers signes d'écriture (–30 000 à –300) [7]**

Date	Évolution	Symbole
-30 000	Les premières graphies sont un art rupestre, décoration de poteries, etc. Ce sont les signes traduisant un langage gestuel	
-3 100	La première écriture est inventée par les Sumériens. L'écriture cunéiforme (du latin, cuneus : clou)	
-3 000	Les Égyptiens créent les hiéroglyphes dès la première dynastie	
-2 400	Les Égyptiens utilisent le Papyrus	
-1 400 à -300	Le premier véritable alphabet apparaît au Proche-Orient. L'alphabet latin de 19 lettres est constitué	A B C D E F B I K L M

Avant l'invention de l'alphabet, du papier puis de l'imprimerie, les êtres humains ont utilisé d'autres moyens traditionnels d'écriture afin de préserver leur histoire. Parmi ces moyens, ils se sont servis des symboles écrits sur les murs, la peau des cers comme papier, etc. L'écriture a évolué au fur et à mesure des besoins et a pris beaucoup de temps avant que les êtres humains parviennent à inventer l'imprimerie (Tableau 1.1).

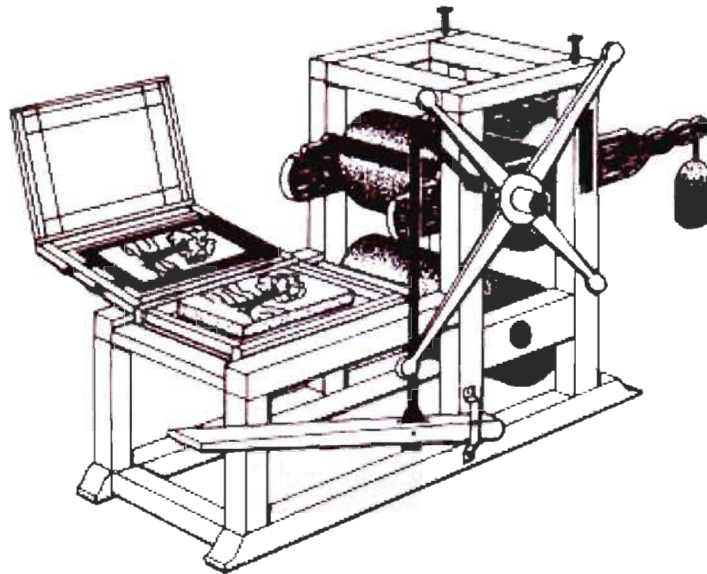
Imprimer est l'art de reproduire un texte ou une illustration par pression d'une surface encrée sur un substrat. L'invention de l'imprimerie constitue une étape importante dans l'histoire de la civilisation par la multiplication des ouvrages : c'est la première étape contre l'analphabétisme. Au II<sup>e</sup> siècle de notre ère, les Chinois ont inventé le papier à base des fibres de lin, de chanvre ou de mûrier. Les Chinois aussi ont été les premiers à utiliser la xylographie, une technique de gravure sur bois. Au XI<sup>e</sup> siècle, ils ont développé les caractères mobiles. Le plus ancien xylographe n'est pas antérieur à 868.

Le développement de la lithographie offset s'est effectué dans la période 1876-1904 et sa mise en œuvre dans l'industrie graphique ne date que des années 1950 à 1970 suivant les imprimeries. L'histoire apocryphe de la découverte de la lithographie raconte qu'un écrivain nommé Aloys Johann Nepomuk Franz (Aloïs) Senefelder, un Bavarois qui a vécu de 1771 à 1834 a décidé de graver une pierre avec de l'acide. Celui-ci éprouvait de la difficulté avec la production des copies imprimées de son travail et le matériel publicitaire dans le délai fixé. En recherchant une solution alternative du type métal, il a utilisé un crayon pour protéger la zone image d'une attaque. Quand il a encré la pierre encore humide au papier pressé par cette pierre, il a obtenu une image très claire et la lithographie (écrit en pierre) est née.

Il est également connu que la plante de papyrus pousse le long du Nil, et que ses tiges pouvaient être traitées afin d'être transformées en papier pour écrire. C'est à partir de papyrus qu'est venu le mot anglais «paper». Les anciens Égyptiens ont donc été les premiers à utiliser le papier et l'écriture.

## 1.2 La lithographie et l'offset

Dans les imprimeries à grande production, l'offset a pris l'avantage sur tous les autres procédés d'impression typographie, héliogravure, sérigraphie depuis environ 30 à 40 ans. Aujourd'hui, ce procédé a beaucoup évolué du point de vue technique, mais le principe de base reste identique comme il est indiqué dans la presse lithographique inventée par Aloïs Senefelder (Figure 1.4). Les presses offset sont reconnaissables par la présence d'un système mouilleur en plus du système d'encrage.

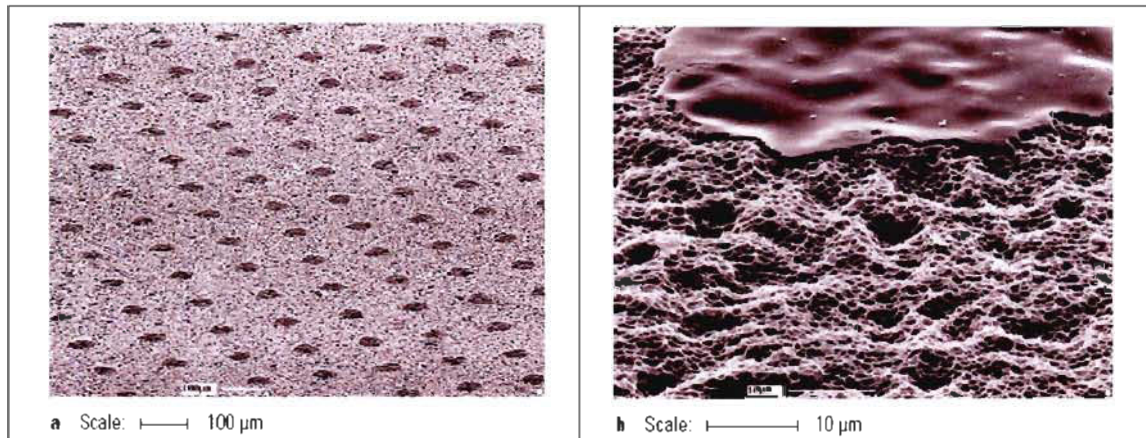


**Figure 1.4** Première presse lithographique inventée par Aloïs Senefelder (1798) [4]

## 1.3 Principes de la lithographie offset

En offset, les zones imprimantes ou images et les zones non imprimantes ou non-images (blancs ou réserves) sont situées dans un même plan, c.-à-d. elles sont coplanaires. En théorie, l'affirmation coplanaire n'est vraie que dans le cas des plaques offset à morsure forte «deep-etch» et constitue une approximation pour les plaques bimétalliques, trimétalliques et pré-sensibilisées – plaques positives et négatives. Le niveau d'approximation est égal à l'épaisseur de la couche photosensible de polymère ou de laque, soit moins d'un micromètre à quelques micromètres (cas de plaques bimétalliques). La Figure 1.5 illustre une plaque offset en aluminium grainé à différente grosseur.

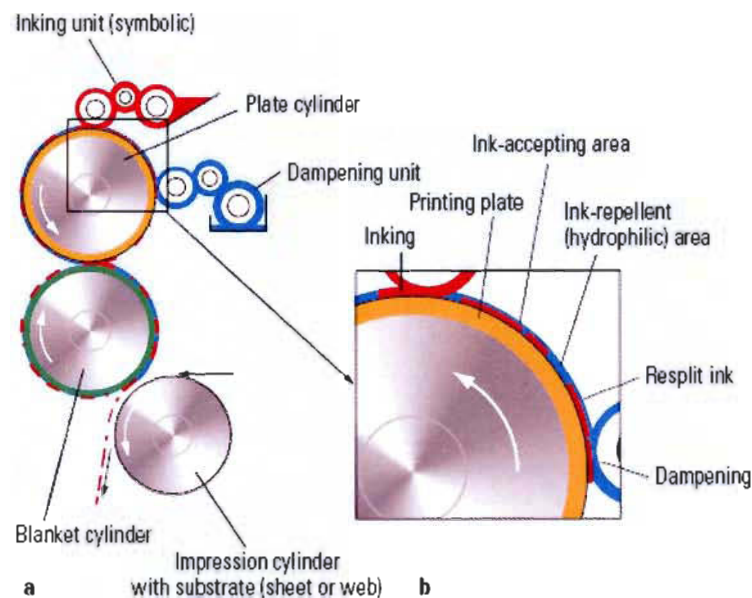




**Figure 1.5** Plaque offset en aluminium grainé (a : grossie cent fois; b : grossie 2000 fois) [8]

### 1.3.1 Principe versus réalité physicochimique

Le principe historique de l'offset réside en la non-miscibilité des huiles ou corps gras et de l'eau. La réalité physique est plus complexe. La solution de mouillage et l'encre forment une émulsion dont les proportions varient au cours du tirage d'où l'étude de l'équilibre de l'eau dans l'encre. La Figure 1.6 montre les éléments d'une unité d'impression offset.

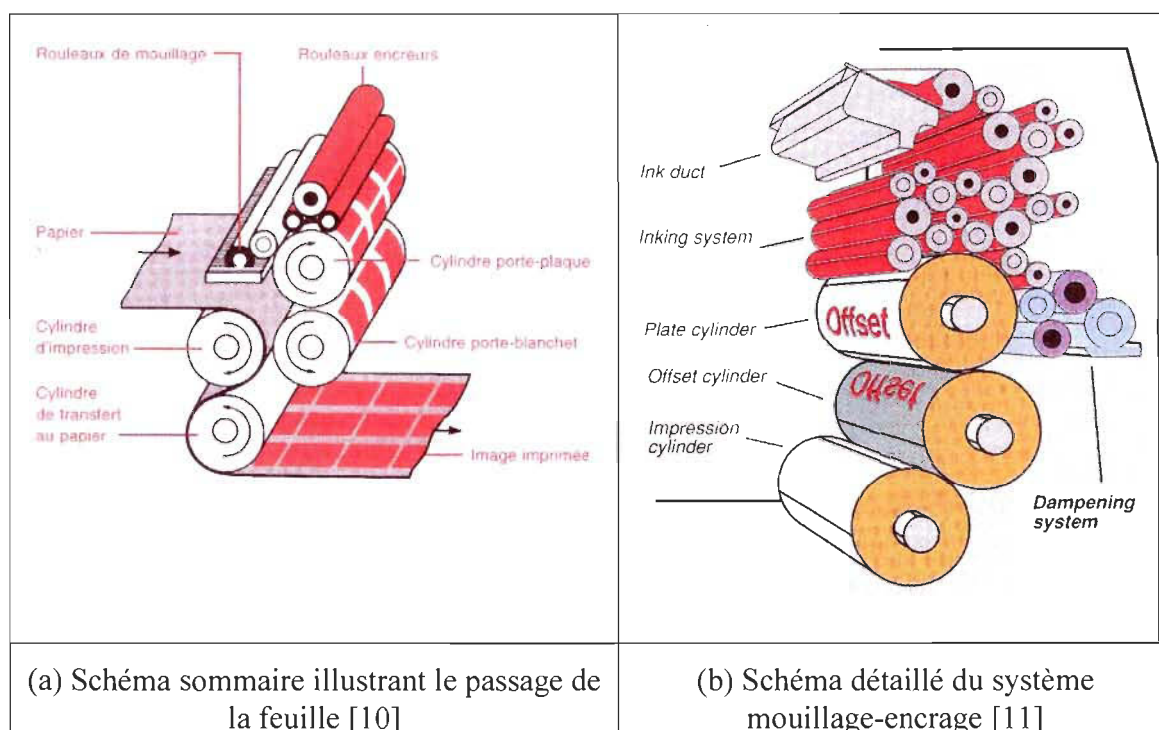


**Figure 1.6** Impression offset (lithographie) a : composante d'une unité d'impression; b : principe de base [9]

## 1.4 Éléments du procédé

Pour imprimer sur un substrat en offset, il faut les éléments suivants : une presse dont le système central d'impression comprend un cylindre porte-plaque, un cylindre porte-blanchet et un cylindre de contre-pression, un système de mouillage et un système d'encrage comme il est montré dans la Figure 1.7 (a). Des consommables sont également requis : substrat (papier, carton, plastique), solution de mouillage, blanchet et encre.

Dans les ateliers de presses offset, il y a quatre unités de couleurs. Ces unités sont placées dans l'ordre : noir, cyan, magenta et jaune et l'impression se fait des deux côté (recto-verso) comme il est montré dans la Figure 1.7 (b).



**Figure 1.7** Illustration d'une unité d'impression d'une presse rotative offset

## **Chapitre 2 - Les paramètres : solution de mouillage, encre, papier et blanchet**

### **2.1 La solution de mouillage**

Les solutions de mouillage sont protégées par les fabricants comme un secret commercial ou une technologie brevetée. Les solutions de mouillage sont des solutions aqueuses largement utilisées dans l'industrie de l'impression offset pour optimiser le processus d'impression lithographique. Il existe une grande variété de compositions de solutions de mouillage pour convenir à différentes applications d'impression, allant des journaux et des magazines aux emballages alimentaires. En outre, les variations dans les formulations existent en raison des différences d'approvisionnement en eau de qualité.

La solution de mouillage couvre les zones non-images. Elle lui donne la même tension superficielle qu'elle-même. La solution de mouillage éloigne l'air de la plaque et protège la plaque en empêchant l'oxydation. En même temps, elle garde la plaque libre de l'encre parasite et de l'encre qui s'égare. En outre, elle fournit une couche de frontière faible qui va s'évaporer. En impression offset, le pH de la solution de mouillage est l'un des éléments d'équilibre eau/encre. Les problèmes importants de plaquage et de peluchage surgissent souvent à cause du mauvais choix de la solution de mouillage. L'adhésion entre le papier, la solution de mouillage, l'encre et le blanchet n'est pas encore bien comprise.

#### **2.1.1 Système de mouillage**

Un système de mouillage fournit une quantité contrôlée d'eau à la plaque. Ces systèmes atteignent l'équilibre encre/eau plus rapidement et réduisent le gaspillage de feuilles au démarrage. Les niveaux élevés de déchets sont considérés comme une caractéristique de la lithographie, mais cela n'arrive pas souvent avec les systèmes modernes. Il existe d'autres formes de mouillage qui utilisent des brosses rotatives avec scintillement et quelques lames dans lesquelles la solution de mouillage est pulvérisée dans le système. Tous les systèmes sont conçus pour fournir un film réglable contrôlé d'eau à la plaque.



Les systèmes de mouillage des presses offset amènent la solution de mouillage sur la plaque. Dans un système de mouillage intégré à alimentation directe, la solution de mouillage, à base d'alcool ou d'un substitut, parvient à la plaque par le biais du système d'encrage; la pratique peut aussi se faire directement, comme dans d'autres systèmes. En général, ces systèmes de mouillage requièrent moins d'eau et accélèrent la mise en train, tout en réduisant les pertes de papier lors du démarrage de la presse.

### 2.1.1.1 La dynamique du mouillage

En offset, les rouleaux qui mouillent la plaque (toucheurs mouilleurs) passent à la fois sur la zone image et la zone non-image, tout comme les toucheurs encres. Le schéma de la Figure 2.1 nous approche un peu du principe de l'offset dynamique.

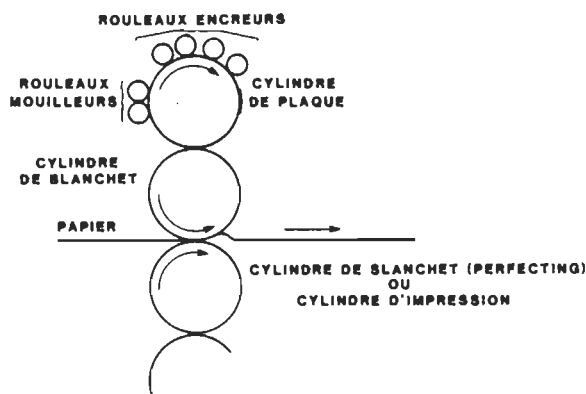


Figure 2.1 Schéma de principe de l'offset (dynamique) [4]

### 2.1.1.2 Systèmes mouilleurs

En moyenne, le système mouilleur doit pouvoir fournir de 1 à 2 g/m<sup>2</sup> à la plaque d'impression pour l'impression offset du papier journal. En conséquence, une presse offset à 4 couleurs (noir, cyan, magenta, jaune) va transférer de 4 à 8 g/m<sup>2</sup> d'eau au papier journal [4].

Pour un papier d'environ 50 g/m<sup>2</sup> à 6-8% d'humidité, cela équivaut à augmenter la teneur en eau de la feuille par une quantité supplémentaire de 1 à 2,7 fois la teneur en eau

initiale. Cette valeur est d'environ moitié, voire du tiers, dans le cas de l'impression des papiers couchés. Ces connaissances sont empiriques et basées sur l'observation.

### 2.1.1.3 Quelques notions de mouillage

Le mouillage entre un liquide et une surface est régi par l'équation :

$$S = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_{sl} \quad \text{Éq. 2.1}$$

$S$  : Coefficient d'étalement

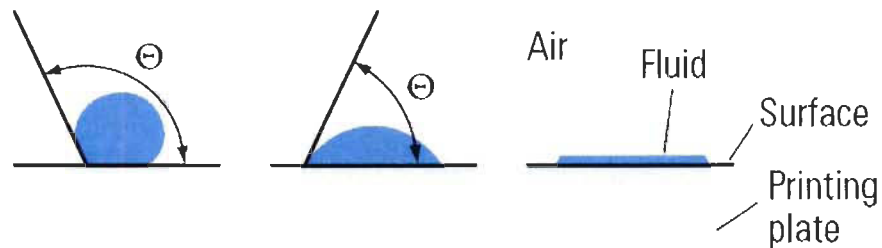
$\gamma_s$  : Énergie de surface libre du solide ou tension superficielle du solide

$\gamma_l$  : Énergie de surface libre du liquide ou tension superficielle du liquide

$\gamma_{sl}$  : Tension interfaciale entre le liquide et le solide

$S > 0$ , le liquide s'étale; il y a mouillage.

$S < 0$ , le liquide forme une goutte du solide; en théorie, on devrait dire que le liquide ne mouille pas la surface.



**Figure 2.2 Mouillabilité des surfaces et des angles de mouillage [9]**

Quand l'angle de contact  $\Theta > 90^\circ$ , il ne se produit pas de mouillage car la tension de surface du solide est inférieure à la tension de surface du fluide ( $\gamma_s < \gamma_l$ ).

Par contre, lorsque l'angle de contact  $\Theta$  est compris entre  $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ , il y a mouillage. Dans ce cas, la tension de surface du solide est supérieure à la tension de surface du fluide ( $\gamma_s > \gamma_l$ ).

Lorsque  $\Theta = 0^\circ$ , il y a diffusion car la tension de surface du solide est trop supérieure à la tension de surface du fluide ( $\gamma_s \gg \gamma_l$ ).

La notion de mouillage s'étend à la formation de la goutte à la surface du solide. En pratique on dit qu'un liquide **mouille** une surface lorsque le cosinus de l'angle entre une goutte de ce liquide étalée sur la surface est positif. L'angle de contact de la goutte de liquide avec le solide est exprimé par l'équation de Young :

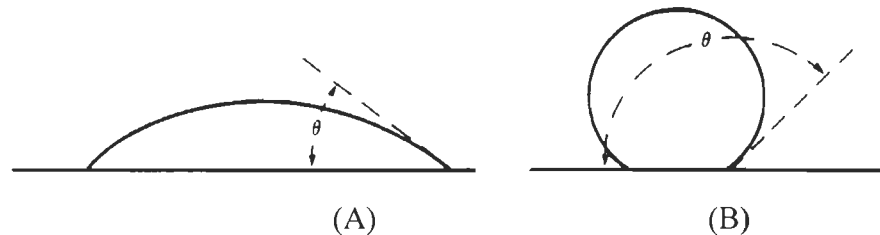
$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad \text{Éq. 2.2}$$

$\theta$  : Angle entre la goutte et le solide

Ce sont des sections de goutte en équilibre sur une surface plane et parfaitement lisse.

(A)  $\cos \theta > 0$ , le liquide s'étale, mouille la surface.

(B)  $\cos \theta < 0$ , le liquide ne mouille pas la surface.

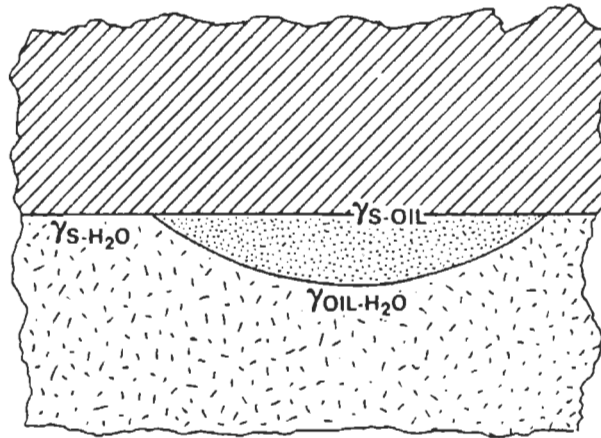


**Figure 2.3** Sections de goutte en équilibre sur une surface plane et parfaitement lisse [4]

#### 2.1.1.4 Le mouillage en offset

Dans le cas de l'impression offset, la séquence des événements de mouillage est la suivante :

Les rouleaux mouilleurs mouillent la plaque, et les rouleaux encres déposent une goutte d'encre sur la plaque. Donc en offset, le mouillage de la plaque d'impression fait agir deux phases liquides : la solution de mouillage, soit essentiellement, de l'**eau**, et l'encre, soit essentiellement, de l'**huile**. Il faut aussi considérer les interactions entre la solution de mouillage et l'encre.



**Figure 2.4 Interaction eau-huile [4]**

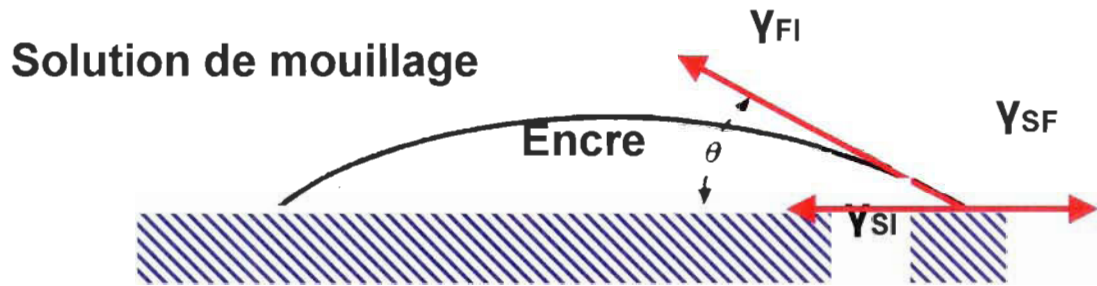
La relation du cosinus de l'angle de mouillage fait donc intervenir les tensions superficielles qui auparavant correspondaient à des surfaces libres (i.e. dans l'air). Les tensions superficielles correspondent à celle d'une goutte d'huile immergée dans de l'eau et adhérant sur une plaque métallique, soit :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{S-H_2O} - \gamma_{S-huile}}{\gamma_{huile-H_2O}} \quad \text{Éq. 2.3}$$

Malheureusement, en offset, la plaque présente deux phases solides : la zone image et la zone non-image. L'encre en présence de la solution de mouillage va donc adhérer – ou non – à la plaque en fonction des énergies libres de la surface de la plaque dans ces différentes parties.

- La zone image est hydrophobe : repousse l'eau et oléophile : affinité pour l'huile.
- La zone non-image est hydrophile : affinité pour l'eau et oléophobe : repousse les huiles.

La Figure 2.5 et la Figure 2.6 montrent des interactions eau-encre. Les indices F, I et S correspondent à la solution de mouillage, à l'encre et à la plaque (S) respectivement. Il est possible d'améliorer le mouillage de la plaque par l'encre ou l'encrage en diminuant la tension superficielle entre l'encre et le solide.



**Solide : type «dispersion» liaisons non polaires**

Figure 2.5 Goutte d'encre sur la zone image [4]

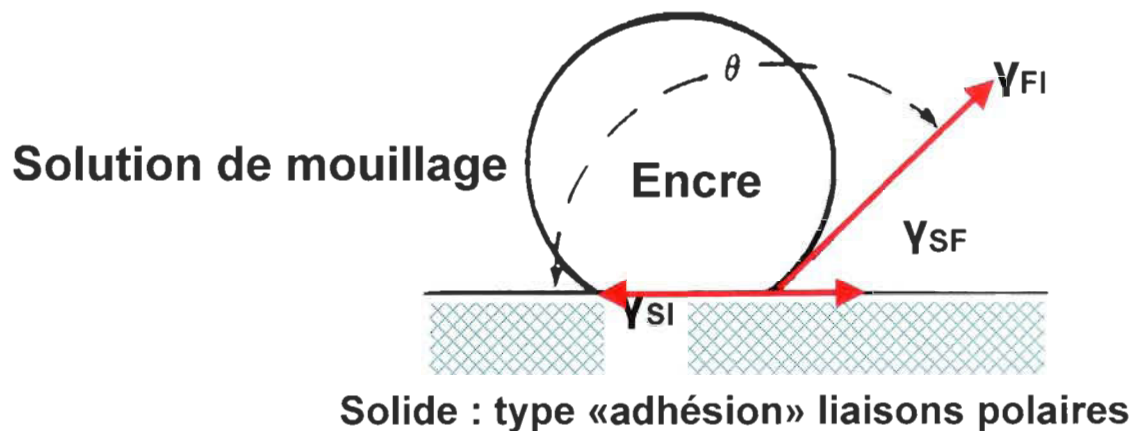


Figure 2.6 Goutte d'encre sur la zone non-image [4]

#### 2.1.1.5 Importance de la solution de mouillage

La solution de mouillage joue un rôle primordial dans le processus d'impression offset. La tension de surface dynamique (TSD) et la viscosité de la solution de mouillage sont les variables qui ont le plus grand impact sur l'impression. Pour que la lithographie offset fonctionne, la TSD de la solution de mouillage doit être suffisamment basse pour :

- Mouiller et voyager dans le système d'alimentation;

- Mouiller les parties non imagées des plaques afin d'empêcher l'encre de s'y déposer;
- Former une émulsion dans l'encre et l'enlever des parties non imagées des plaques [12].

En même temps, la viscosité doit être élevée pour permettre à la solution de mouillage de former un film mince et uniforme qui s'étendra sur les zones non-images des plaques.

Il est possible de voir que l'impression offset est relativement simple, mais dépend d'un équilibre précaire, qui est complexe, entre l'hydrophobicité de l'encre et l'hydrophilicité de la solution de mouillage. De plus, la solution de mouillage possède elle-même des caractéristiques comme la TDS et la viscosité, qui doivent être contrôlées. La fenêtre d'opération des variables influençant cet équilibre fut perfectionnée et optimisée durant des décennies par les imprimeurs pour du papier sans calcium carbonate précipité (PCC) [13] et [12]. L'avènement du PCC comme charge minérale, avec ses propriétés très particulières, a altéré l'équilibre de l'impression offset et force les imprimeurs, tout comme les producteurs, à se réadapter.

## **2.2 L'encre**

Les encres offset se composent des pigments (minéraux, organiques) et des véhicules (huiles, solvants, eau, catalyseurs, cires, brillant, antioxydants, plastifiants et des désodorisants...).

Le véhicule est le cœur de l'encre. C'est ce qui va lier les pigments entre eux et également au substrat. Généralement, on utilise un mélange composé d'une ou plusieurs résines dures et des matériaux plus fluides comme des huiles végétales ou distillats pétroliers (ces derniers tendent à être réduits par des raisons environnementales évidentes).

### 2.2.1 Système encreur

Le système d'encrage vient déposer l'encre sur la plaque. Tous les systèmes utilisent des rouleaux de matériaux combinés dont certains ont un revêtement plastique, tandis que d'autres sont en acier plaqué de cuivre afin de prévenir le plaquage de l'encre sur les rouleaux encres. De nombreux systèmes d'encrage comportent un système de refroidissement à l'eau qui règle leur température, particulièrement dans les presses à bobines et les presses à feuilles pour l'offset sans eau. Les rouleaux venant en contact avec la plaque ont des diamètres différents et des degrés de fermeté variables pour assurer un transfert adéquat de l'encre et empêcher l'apparition de stries sur les imprimés.

La chimie des encres est identique à l'offset classique. L'impact environnemental est similaire (quoique annoncé meilleur) : composés organiques volatils (COV) similaires. Les encres à base d'huile de soja ou végétaux (encres contenant au moins 20% d'huiles végétales d'après l'American Soybean Association) peuvent être utilisées. Les encres contiennent des résines spéciales qui permettent d'obtenir la viscosité désirée à des tirants «tack» relativement bas. Les examens microscopiques révèlent que l'encre est déposée dans un léger creux de deux micromètres (huit centimètres de millième de pouce). L'adhésion de l'encre dans la zone image reste physico-chimique. La température de l'encre modifie l'énergie de surface (pas d'eau pour refroidir). Lorsque la température augmente, l'énergie de surface libre se rapproche de celle de la couche de silicone et l'encre adhère aux blancs : voilage de la plaque. Au-dessous d'une certaine température, la viscosité de l'encre et l'énergie d'adhésion augmentent et le transfert de l'encre sur le blanchet sera imparfait, d'où galeux et possibilités d'arrachage à la surface du papier. La baisse en viscosité crée aussi une instabilité dans l'impression au niveau du toucheur encreur surtout visible dans les tons clairs par un engraissement du point. Ce qui cause le plaquage des encres.

### 2.2.2 Alternance du mouillage/encrage en offset

On obtient les phénomènes suivants, un contact **eau/plaque** dans les blancs, lors de la première rotation de la presse. La solution de mouillage (eau) ne mouille pas les parties

imprimantes et un contact **encre/plaque** dans les parties imprimantes lors de la première rotation de la presse, mais aussi un contact **encre/eau** lors de la première rotation lorsque les rouleaux encres passent sur la couche d'eau qui recouvre les blancs.

Un contact **eau/eau** lors de la deuxième rotation et au cours des rotations suivantes lorsque les rouleaux mouilleurs passent sur la couche d'eau qui recouvre les blancs.

Un contact **eau/encre** lors de la deuxième rotation et au cours des rotations suivantes lorsque les rouleaux mouilleurs passent sur la couche d'encre, non complètement transférée sur le blanchet, qui recouvre les parties imprimantes.

Un contact **encre/encre** lors de la deuxième rotation et au cours des rotations suivantes lorsque les rouleaux encres passent sur la couche d'encre des parties imprimantes.

Finalement, un contact **encre/eau** lors de la deuxième rotation et au cours des rotations suivantes lorsque les rouleaux encres passent sur la couche d'eau qui recouvre les blancs.

### 2.2.3 Équilibre eau/encre

La lithographie offset est un simple procédé. L'eau et l'encre sont dosées à la plaque simultanément à la haute vitesse et avec une grande précision. L'encre et l'eau se mélangent d'une manière contrôlée sur les rouleaux de forme, se déposent séparément, chacun à son secteur indiqué de la plaque. Le secret d'une bonne impression : un minimum d'encre et un minimum d'eau. Le procédé lithographie offset se fonde sur l'équilibre du mélange d'eau/encre. Une des variables à commander est le rapport toujours changeant entre l'encre et l'eau sur la surface de la plaque.

Assurer une utilisation minimale d'encre et d'eau et obtenir un équilibre encre/eau dans toute la marche, une solution de mouillage avec une tension de surface variant entre 32 et 45 dynes/cm selon le type du système de mouillage utilisé est nécessaire.

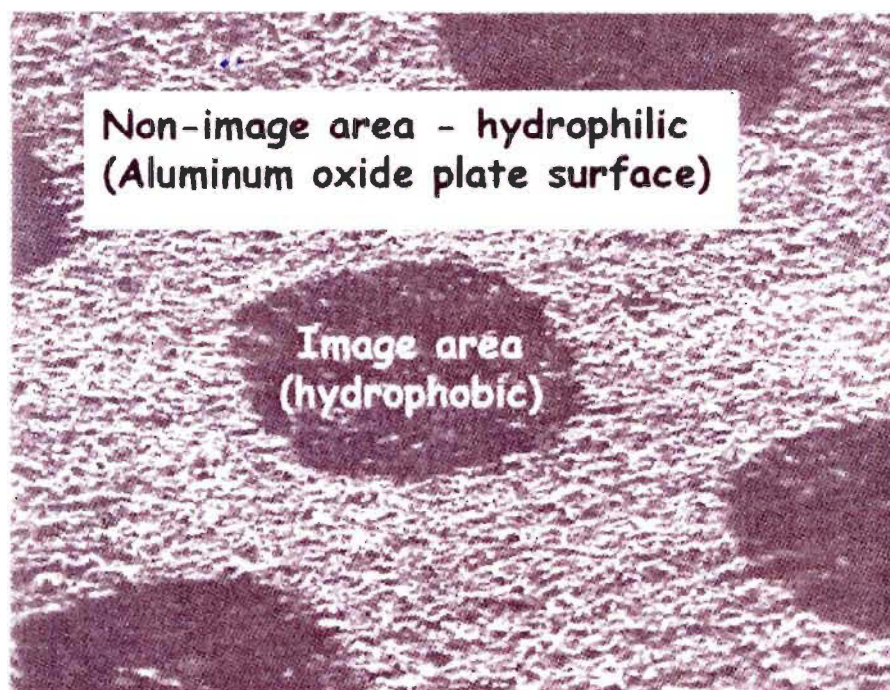
Un deuxième élément important contribuant au succès d'une bonne impression est la propreté de la zone non-image de la plaque. Une solution de mouillage contenant la



gomme arabique assure une formation continue d'un film protecteur qui désensibilise la zone non-image de la plaque. Un bon contrôle au-dessus du film protecteur assurera un minimum d'utilisation de l'eau dans le processus et permet un bon équilibre entre encre/eau.

#### 2.2.4 Plaque offset

La plaque offset est en aluminium grainé (Figure 2.7). L'encre s'étale sur la zone image. Cette partie de la plaque est eau répulsive ou hydrophobe. La solution de mouillage aqueuse s'étale sur la zone non-image. Cette partie de la plaque est eau-récepteur ou hydrophile. Le niveau de recouvrement d'encre est affecté par l'épaisseur, la chimie extérieure et la rhéologie. L'équilibre eau-encre est un point critique dans la qualité d'impression. Un film épais d'encre, l'encre s'étend. Un film épais d'eau, l'eau diffuse et le film d'encre se rétracte.



**Figure 2.7** Plaque offset [14]

L'aluminium est le matériau le plus commun des plaques. Il a une couche extérieure d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui est naturellement eau-absorbante. Granulation mécanique et/ou traitement chimique, plus anodisation rend la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plus poreuse, même plus eau-absorbante qu'avant. Les ingrédients de la solution de mouillage

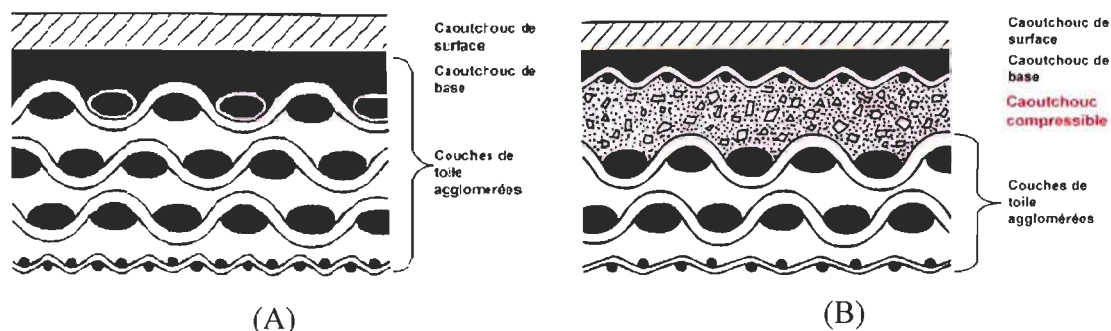


### 2.2.5 Blanchet

Le blanchet est une pièce maîtresse dans le procédé offset. Le blanchet transfère l'encre au papier. Ce qui implique que la qualité de l'imprimé est fortement dépendant des propriétés de la surface du blanchet. Un blanchet est constitué de couches de matériaux tissés – comme les fibres de coton ou autres fils synthétiques – et laminés puis recouverts d'une ou plusieurs couches de caoutchouc synthétique. Le blanchet a un aspect de surface lisse, uniforme et compressible. Le blanchet est un élément très important de l'offset. Il permet d'imprimer sur des surfaces relativement rugueuses et compense pour le manque du lissé de la surface du papier. Le blanchet arrive à compenser ce manque par sa structure en caoutchouc compressible qui assure un meilleur contact au niveau des pinces sur les papiers rugueux.

La structure interne des blanchets dite «compressible» est plus complexe que celle des blanchets dits «conventionnels» illustrée dans la Figure 2.8. Le blanchet compressible comporte une couche interne additionnelle, formée d'un caoutchouc compressible, en plus, de bulles d'air dans la structure du caoutchouc ou autre technique. Les blanchets compressibles ont un meilleur comportement au tirage, une demande en encre plus faible par de meilleures propriétés de transfert d'encre, et un meilleur rendu (fidélité) du point imprimé, car leur surface se déforme uniformément.

Les blanchets soi-disant compressibles ne sont pas nécessairement plus compressibles que les blanchets conventionnels. Ils se déforment moins sous la compression. Ils reprennent leur aspect initial plus vite, plus régulièrement et plus longtemps après la compression. La durée de vie utile d'un blanchet compressible est meilleure que celle des blanchets conventionnels.



**Figure 2.8 Blanchets : (A) Blanchet conventionnel; (B) Blanchet compressible [4]**

Bien que les blanchets soient connus pour être la partie la plus importante de l'offset, puisque l'encre est transférée à partir du blanchet au papier, peu connu au sujet des propriétés des blanchets sur la qualité d'impression. Les propriétés principales qui devraient être mesurées sont l'épaisseur, la compressibilité, la rugosité de la surface, la dureté, l'élongation, la résistance à la rupture par traction, et le gonflement dû aux solvants.

Le blanchet est le cœur du processus offset. Ce matériau est compressible et de surface douce. Il transfère l'encre de la plaque dure au papier. En conséquence, le blanchet offset tolérant pour une surface rugueuse du papier, donne une qualité supérieure sur les papiers lisses. Avant, une plaque dure comme utilisée en impression typographique met le processus dans une position défavorable. Le blanchet en caoutchouc compressible assure un meilleur contact même avec les papiers rugueux, un transfert tellement plus uniforme d'encre et une image uniforme. On rappelle que la couche extérieure en caoutchouc doux porte réellement l'encre de la plaque au papier. Les couches intérieures du blanchet donnent la compressibilité et la longévité au blanchet. En lithographie offset ou offset, l'image est reportée de la plaque sur un blanchet mou (80-90° Shore, environ) avant d'être transférée sur le papier. Le papier est imprimé sous pression dans une pince constituée d'un blanchet et du cylindre d'impression, ou de deux blanchets dans le cas des presses blanchet-blanchet ou «perfecting» auparavant, une plaque dure utilisée en impression typographique met le processus dans une position défavorable. Par contre, le blanchet en caoutchouc compressible assure un meilleur contact même avec les papiers rugueux, un transfert tellement plus uniforme d'encre et une image plus uniforme.

### 2.3 Les papiers utilisés en offset

Le **papier journal** est un papier qui jaunit et vieillit rapidement. Il est d'une grande opacité et de blancheur médiocre. Il contient peu de charges, est rarement encollé, simplement calandré. Il offre un rendu similis (photo) très médiocre même en grosse trame. Le papier journal est fabriqué des fibres de bois résineux, la recette traditionnelle de pâte thermomécanique (TMP) à 80% et de pâte chimique à 20% est une technologie avant 1990. Aujourd'hui, la grande majorité de papier journal contient 100% TMP, ou bien un mélange de TMP avec la pâte désancrée (y compris 100% de pâte désancrée). Il absorbe l'encre. Il a une porosité élevée et permet un séchage rapide.

Le **papier supercalandré (SC)** est un papier qui a fait l'objet d'un traitement mécanique visant à obtenir une surface unie et au brillant élevé. La composition du papier supercalandré repose sur un équilibre entre pâte chimique, pâte mécanique et pâte recyclée. La pâte est chargée entre 20% et 30% en masse. On distingue plusieurs types de papiers supercalandrés : SCC, SCB, SCA, SCA+. Ces dénominations traduisent la qualité du papier. Un papier SCA aura un excellent état de surface, alors qu'un SCC aura une qualité d'imprimabilité moindre. Les critères qui sont utilisés pour faire ce classement sont le grammage, la blancheur (% ISO), PPS souplesse «smoothness» et la brillance.

Le **papier couché léger «lightweight coated (LWC)»** est utilisé pour des éditions de meilleure qualité (magazines, catalogue, publicité) imprimées en offset ou héliogravure. Le papier LWC subit un traitement de surface (couchage ou pigmentation). Le poids de couche est compris entre 5 et 10 g/m<sup>2</sup> par face. La composition chimique du papier de base est sensiblement la même que pour le papier SC. Le papier couché reçoit une première préparation dont la surface est recouverte d'une ou plusieurs couches généralement constituées de produits minéraux (pigments) en mélange avec des liants et des produits d'additions divers. En général, on appelle charges les matières minérales incorporées dans la masse fibreuse et l'on appelle pigments les mêmes matières déposées à la surface du papier pour obtenir le papier couché. Il s'agit souvent des mêmes produits,

mais les pigments doivent être plus fins, plus propres et sont généralement plus blancs, mais aussi plus chers.

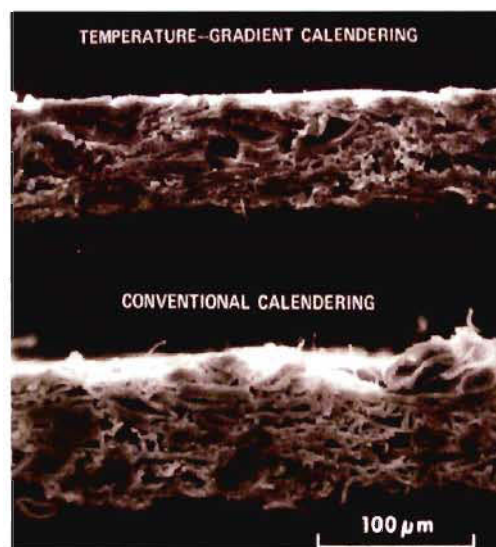
### 2.3.1 Propriétés de surface

C'est dans cette catégorie que se situe le plus grand nombre de propriétés qui gouverne l'impression, l'imprimabilité et la qualité des imprimés.

La rugosité ou le lissé : le lissé du papier ou l'inverse, soit la rugosité n'est pas un facteur définissable, car il dépend de la méthode de mesure utilisée. De nombreuses méthodes basées ou non sur les normes existantes ont été mises au point pour mesurer ces propriétés. Le papier est un réseau fibreux à structure ouverte illustré dans la Figure 2.9 et

Figure 2.10, alors que la rugosité de surface est définie à partir d'une structure fermée. La surface étant une caractéristique critique, les mesures de lissé tentent de reproduire les conditions d'impression, dont la pression :

- 80-120 kgf/cm en typographie
- 10-30 kgf/cm en offset
- 15-30 kgf/cm en héliogravure
- Mesures statiques ou dynamiques, directes ou indirectes



**Figure 2.9** État de surface du papier (calandrage) [4]





Figure 2.10 Section et profil d'un papier [4]

### 2.3.2 Équation fondamentale de la topographie

Dans les mesures de la rugosité, plus l'exposant  $n$  dans l'équation fondamentale de la topographie (Éq. 2.4) est élevé, plus la rugosité est biaisée par les plus grands pores (Figure 2.11 et Figure 2.12). À la limite lorsque  $n \rightarrow \infty$ , la mesure est celle de la plus grande irrégularité de surface (pore ou pic). Numériquement, c'est la différence de hauteur moyenne entre les 5 plus hauts sommets (pics) et les 5 plus basses vallées dans la longueur d'échantillonnage.

$$G_n = \left[ \frac{1}{A} \int_0^A z^n da \right]^{\frac{1}{n}} \quad \text{Éq. 2.4}$$

Où {  $G_n$  = Rugosité d'ordre  $n$   
 $A$  = surface considérée  
 $z$  = Dépression de l'élément de surface  $da$  par rapport à une surface de référence cotée  
 $da$  = Élément de surface  
 $n$  = Exposant

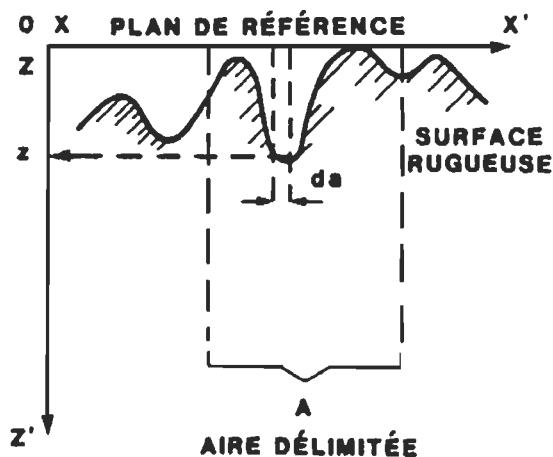


Figure 2.11 Schéma représentatif du calcul de la porosité dans l'Éq. 2.4

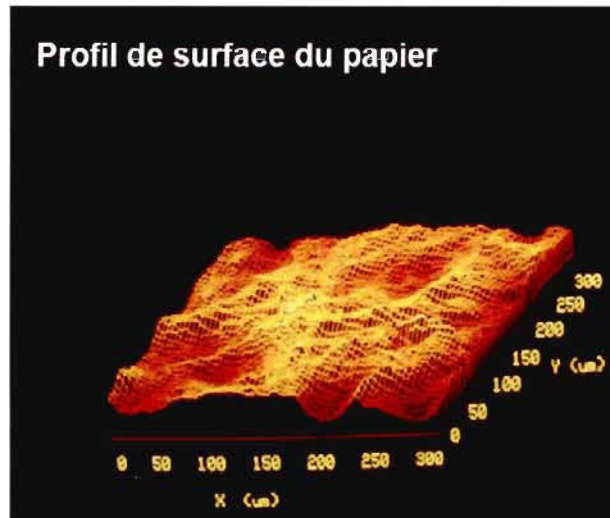


Figure 2.12 Profil de surface du papier [4]

### 2.3.3 Combien d'eau va sur le papier en impression offset ?

Cela dépend du type de papier, du choix de l'encre, de la solution de mouillage et de la plaque, de la configuration de la presse et du choix de l'opérateur de la presse.

Valeurs typiques pour la zone non-image :

- Papier journal : 0,2-0,5 g/m<sup>2</sup>/couleur/côté : 4 couleurs, 2 côtés : jusqu'à 4 g/m<sup>2</sup>
- Papier couché : 0,1-0,2 g/m<sup>2</sup>/couleur/côté : papier couché moins absorbant, donc nécessite d'enlever l'eau

Valeurs typiques pour la zone image :

- L'encre contient jusqu'à 30% d'eau émulsionnée : papier journal : jusqu'à 2,5 g/m<sup>2</sup> d'encre et papier chargé : autour de 1,5 g/m<sup>2</sup> d'encre
- Davantage d'eau peut-être ajoutée dans la zone image que dans la zone non-image

Si le papier est suffisamment lisse pour accepter un film d'encre uniforme, les surfaces les plus denses de la feuille vont absorber moins d'encre par rapport aux surfaces environnantes de faible masse volumique. De plus, il peut y avoir des différences



d'encres immobilisées dans les pores de surfaces. L'étude de l'influence de la formation de la feuille sur l'imprimabilité du papier révèle que le grammage local influence la densité d'impression en passant par la porosité locale. Pour l'impression lithographique offset, l'effet est indirect.

Les irrégularités proviennent de la variation spatiale dans la rugosité et la pénétration de l'encre dans le papier. La rugosité élevée réduit la surface de contact entre le film d'encre et la surface du papier. Une faible pénétration donne une densité d'impression élevée. Il est important de noter que de telles irrégularités d'impression sont liées aux variations du grammage dans la mesure ou la rugosité ou la porosité en corrélation avec celles-ci. Par exemple, l'impact du changement dans la structure du couchage aura une influence sur la porosité. De telle sorte que le volume total des pores du couchage avec un système de pigment change avec le type et la corrélation des liants. Ce qui fait que la porosité augmente avec l'ajout des polymères de soja à titre d'exemple.

Pour le même pigment, la taille des trous de surface peut dans ce cas varier largement avec des liants de différents systèmes. Cette variation traduite par d'importantes différences dans le taux d'augmentation du tirant d'encre. Un couchage avec des trous larges devrait plus rapidement absorber le véhicule d'encre que le couchage avec de petits trous. Étant donné deux papiers couchés avec le même volume total de vide, mais avec différentes tailles des pores, l'encre sur le papier de larges trous serait attendue d'augmenter le tirant ou s'installe rapidement que l'encre sur le papier couché avec de petits trous. Cependant, le taux de l'absorption du véhicule est aussi inversement proportionnel à la viscosité du véhicule d'encre. Donc, les composés de véhicule d'encre de basse viscosité pénétreraient rapidement que des fractions de plus grande viscosité. Il faut rappeler que le véhicule d'encre est fait de polymères de poids moléculaire élevé qui ne sont pas des solutions. Par exemple, des solides d'une solution de protéine peuvent être enlevés par un filtre.

## Chapitre 3 - Le plaquage : revue de la littérature

### 3.1 Définition du plaquage

On ne s'entend pas sur une définition générale du plaquage. Il peut être défini suivant plusieurs manières dépendant du contexte de l'utilisateur.

Une première définition proposée par Bohan (2006) [6], considère le plaquage comme une accumulation de matières indésirables provenant de l'encre, du papier et de la solution de mouillage sur la surface du blanchet. Cette accumulation peut aussi affecter le système d'encrage (train de rouleaux). Lorsque le plaquage se produit, la productivité est automatiquement affectée parce que ce phénomène se manifeste dans n'importe quelles zones, zone image et zone non-image. Par exemple, le plaquage provoque des vides dans la zone image, des taches dans l'imprimé, réduction ou retient «scumming» du transfert d'encre dans la zone non-image, des irrégularités et défauts de reproduction de la gamme de tons.

L'auteur signale aussi que lorsque le plaquage est localisé à l'extrémité de la feuille, il provoque des ruptures à cette feuille. Cela est dû à des interactions significatives entre le blanchet et le papier. Cependant, certains blanchets étaient insensibles à des changements dans le papier suite à son interaction avec la solution de mouillage et l'encre, tandis que d'autres ont montré une grande sensibilité. Ces interactions montrent l'importance de l'optimisation du système d'impression. L'encre a montré aussi des effets significatifs sur le niveau du plaquage. La performance de marche «runnability» des encres était également importante. L'une des encres les plus performantes du point de vue plaquage a également eu des questions d'émulsion avec d'autres paramètres. En termes de plaquage, il y avait des différences significatives entre les encres et comment elles interagissent principalement avec le papier. Il y avait aussi une certaine différence d'interaction avec la solution de mouillage.

Par contre, Coco et Cockerline (1989) [15] donnent plutôt la définition suivante : en lithographie offset, le galleux «mottling» est l'un des problèmes qui arrivent souvent

pendant l'impression. Le galeux est une variation accidentelle dans les gammes de tons imprimées. Cela peut-être causé par les variations dans les stocks de bases ou la finesse de couchage et l'inégale réceptivité de l'encre de la migration irrégulière des liants. Il a été concentré sur un type spécifique de galeux liés au transfert et le piégeage de l'encre dans la presse offset - plaquage d'encre. Ce terme ne vise pas à dire proprement «plaquage» en général, qui peut inclure le transfert en retour de débris ou grattage du couchage.

On rencontre un autre type de définition qui décrit le plaquage par une autre forme de contamination du blanchet moins fréquemment rencontrée. Dans ce cas, le plaquage se rapporte à l'accumulation du matériel finement divisé sur le blanchet dans la mesure où cela interfère avec la qualité d'impression. En plus que son origine peut-être l'encre, papiers couchés, ou charges de papier. D'autres limites comme la poussière «dust», la délitescence «milking», ou le blanchissement sont parfois utilisés à décrire les conditions spécifiques du plaquage. Le plaquage, qui peut se produire dans la zone image et la zone non-image du blanchet, interfère avec le transfert de l'encre et cause la détérioration de la qualité d'impression.

Blom, Loel et Blake (1993) [16] disent que le problème de plaquage n'est pas nouveau même si les causes peuvent être différentes. En outre, le plaquage n'est pas un terme unique. Le type spécifique du plaquage doit être défini afin de clarifier ce que le problème est en fait.

Selon sa position sur les blanchets, le plaquage peut être subdivisé en trois catégories selon Bohan et Lind [17]. Ceux-ci sont désignés sous le nom du plaquage de l'image, le plaquage de la zone non-image et le plaquage en aval «downstream piling».

- Le plaquage de l'image se manifeste normalement sur la bordure du tirage et peut être identifié par des sections absentes dans le produit imprimé.
- Le plaquage de la zone non-image est une accumulation de matériel dans la zone non-image de l'imprimé, soit dans la basse couverture de la gamme de tons. Il y a

différents mécanismes qui entraînent cette formation et dans les zones de la gamme de tons peut augmenter l'effet du moutonnage.

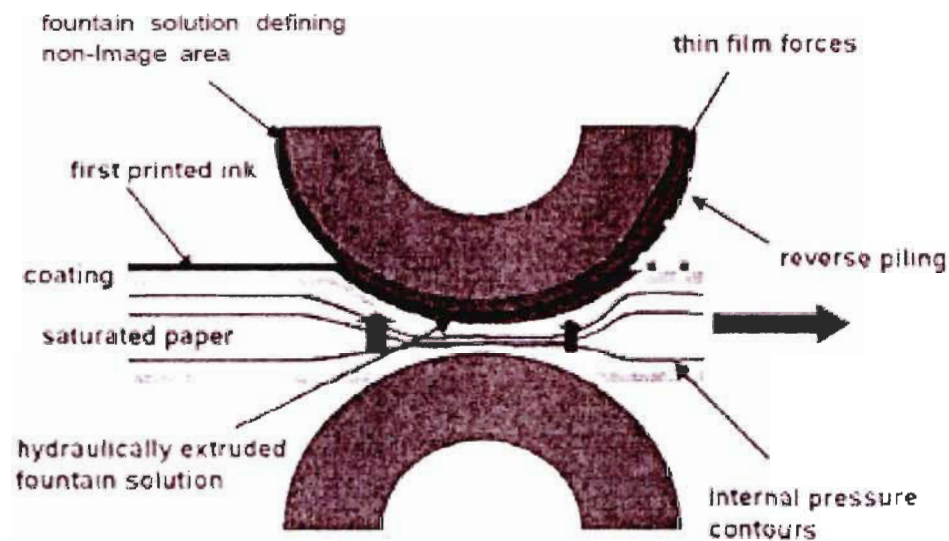
- Le plaquage en aval est l'accumulation d'encre et de matériel dans les unités de couleur suivantes. Il s'agit d'une accumulation progressive de l'encre. En règle générale, l'encre noire à partir de la première unité (noir) se dépose sur le dernier blanchet (jaune) de la quatrième unité. Cela est quand le transfert de l'encre est préférentiel à la surface du blanchet plutôt qu'au support (papier).

Plus récemment, le concept d'«aquapiling» a été proposé par Patrick et al. [18]. Une série de papiers couchés, allant du couché léger LWC aux multicouches ont été testés dans une presse rotative offset heatset sous des conditions choisies pour créer des problèmes de lourde accumulation sur le blanchet survenant dans la zone non-image de la dernière unité dans des zones au hasard du milieu de ton où l'image n'a pas existé sur le côté inverse – appelé plaquage inverse. La température dans la presse s'élève lorsqu'on réduit le refroidissement de la solution de mouillage. Cela rend le phénomène pire quand on utilise une solution de mouillage sans alcool. Il est démontré lorsqu'on utilise des méthodes de mesure de la perméabilité et de la porosité, le développement du tirant d'encre et la modélisation de la structure du réseau de couchage, que le problème est lié à la combinaison de deux propriétés principales : une très faible absorption par le papier support à cause d'un manque de la perméabilité des couches issues du couchage et si et seulement si seulement une prédominance de nanopores ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) est présente - une caractéristique nécessaire dans les salles de presse moderne pour la fixation rapide de l'encre et la vitesse requise de tourner autour du produit imprimé. Le phénomène de plaquage inverse dans ce cas d'interaction de la solution de mouillage est décrit en utilisant un nouveau terme «aquapiling».

Le plaquage du blanchet dans la presse offset est souvent lié au comportement du tirant de l'encre ou la force cohésive de l'encre «ink tack» sur le substrat, en particulier, ce qui concerne l'adhérence relative entre le blanchet et la surface du papier. Dans le cas du papier couché, l'augmentation du tirant de l'encre en fonction du temps a souvent été mise en cause [19,20]. En parallèle, l'effet de la solution de mouillage comme la cause

de l'interférence de l'eau galleuse «mottling» et/ou de l'arrachage «picking» de la bordure est souvent associé à une incapacité d'un papier couché de dissiper la solution de mouillage prévue dans une unité précédente avant qu'additionnelle encre soit appliquée.

Le phénomène du plaquage inverse «reverse piling» dans ce cas de l'interaction de la solution de mouillage est décrit comme un couplage hydraulique du blanchet et de l'encre par une couche de la solution de mouillage, et/ou sous, l'impression, en utilisant ce nouveau terme «aquapiling». Le mécanisme d'aquapiling est présenté dans la Figure 3.1.



**Figure 3.1 Mécanisme d'aquapiling dans la pince d'impression. Le diagramme comme le papier se déplace de gauche à droite dans une ligne de contact d'impression ultérieure [18]**

Finalement, nous proposons la définition suivante du plaquage dans le cadre de notre propre étude :

Le plaquage est un phénomène très complexe pour plusieurs raisons :

- Il est imprévisible et peut se produire à n'importe quel moment et de manières différentes
- Il y a plusieurs origines et causes du plaquage

- Il y a plusieurs mécanismes physiques et chimiques compliqués qui gèrent ce phénomène

Notre étude a permis de mettre en évidence le rôle primordial de 4 facteurs influents dans la formation du plaquage : la solution de mouillage, LWC, SC, l'encre offset et le blanchet. Le plaquage est un phénomène très sensible à la moindre variation des propriétés physico-chimiques de ces facteurs.

### **3.2 Les causes du plaquage**

Quelles sont les causes ? Peu de littérature sur le sujet. On ne s'entend non plus sur les causes. Beaucoup d'observations sont empiriques, basées sur l'opérateur et des expériences en pratique qui ne sont pas encore bien démontrées au laboratoire.

#### **3.2.1 Rôle du papier**

La base du papier et ses composants peuvent avoir un large effet sur les propriétés du papier fini telle que la porosité et l'eau ou la rétention de l'eau [21]. Ceci est le résultat des interactions entre les composants de base du papier avec les additifs qui induisent la répulsion d'eau ou les polysaccharides tel que l'alginate de sodium. La formation de base du papier et la porosité peuvent avoir un effet dramatique sur des amidons surfaciques, particulièrement, les esters d'amidon hydrophobes. Cela peut entraîner des améliorations significatives de la porosité en papier fini, conduisant non seulement à plus de réduction effective des coûts et porosité, mais a des grades de papier ayant une qualité d'impression améliorée ou résistant à l'huile ou la graisse. En plus, que les propriétés de base, les additifs humides peuvent avoir un effet marqué sur l'amidon de surface. Les changements interne de l'encollage, le niveau de charges et d'autres propriétés fonctionnelles peuvent influencer considérablement la capacité de formation du film d'amidon de surface. Comme il est indiqué par Heaney (1983) [22], la formulation finale de la presse encolleuse est très dépendante de la base du papier comme la densité, la porosité, l'encollage, etc.

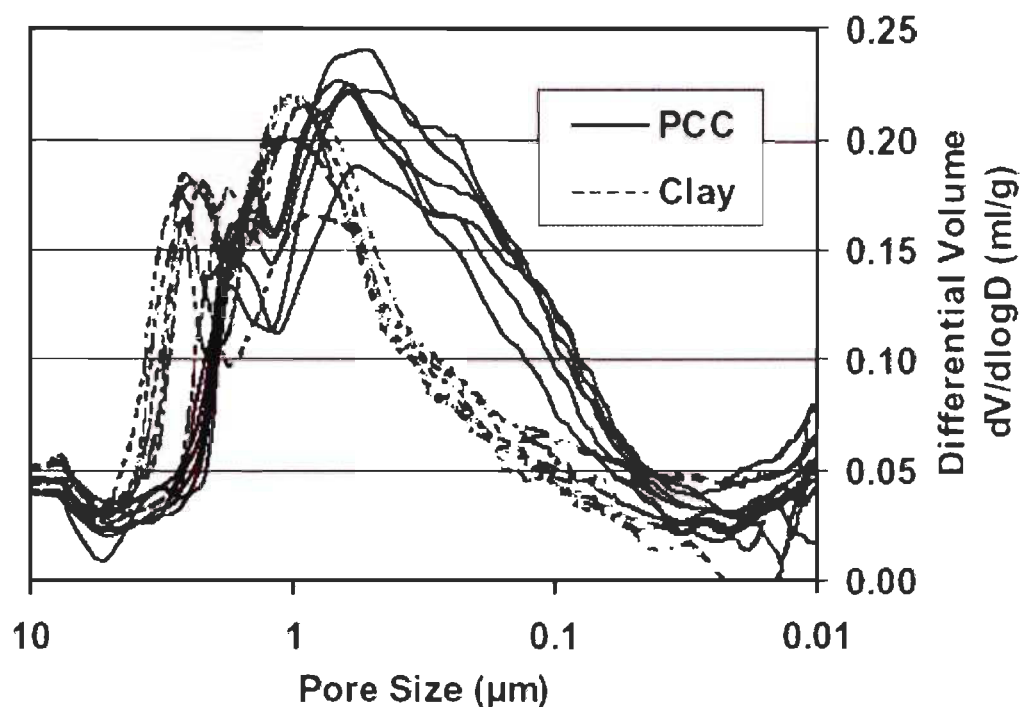
### 3.2.2 Influence des propriétés du papier sur le procédé d'impression

Le substrat (papier) a une influence significative sur la caractéristique d'impression en fonction à la fois des propriétés mesurées et l'apparition du résultat imprimé. La plupart des gens liés à la production d'imprimés ont connu des difficultés lorsqu'ils ont tenté de reproduire sur du papier non couché un tirage imprimé initialement sur papier couché brillant. La surface du papier, l'absorption, les charges et les propriétés optiques contribuent toutes à influencer sur le résultat imprimé. Il est donc important d'avoir des caractéristiques différentes pour des catégories de substrat différentes.

Le PCC affecte aussi le profil de porosité du papier et il le fait de façon très particulière. Ceci est principalement dû à la structure tridimensionnelle de ses cristaux. La différence entre leur morphologie est évidente : le PCC possède une forme étoilée tridimensionnelle tandis que la glaise est constituée de flocons presque planaires.

Cette différence a un impact direct sur la structure de pores. La distribution de la taille des pores de papier de grammage variant de 48 à 58 g/m<sup>2</sup>. Comparativement à la glaise, le PCC crée plus de pores de petite taille, dans l'intervalle de 0,1 à 0,8 µm. De plus, le volume total des pores du papier chargé au PCC est supérieur à celui des papiers sans charges minérales et ceux chargés avec de la glaise. Le papier contenant du PCC possède ainsi plus de bouffant, pour un grammage égal, que les autres papiers chargés et non chargés.

Les résultats de porosimétrie au mercure dans la Figure 3.2 illustre les pores internes. Les courbes solides, ce qui représente le contenant de l'argile dans les papiers, sont remarquablement semblables, de même que les courbes en pointillés, représentant le contenant de PCC dans les feuilles de papier. Le PCC augmente le nombre de taille des pores sous-micron au sein de la structure du papier. Nous croyons que le plus grand nombre de petits pores contribue à l'augmentation observée de la porosité et le taux d'absorption des liquides.



**Figure 3.2** Structure des pores par porosimétrie au mercure [23]

Le PCC comme les autres charges minérales est rajouté au papier afin d'en améliorer les propriétés optiques et d'en diminuer les coûts de production. Contrairement au GCC qui est miné, le PCC est un cristal blanc manufacturé à partir de la chaux. La chimie de fabrication du PCC est simple : la pierre à chaux est chauffée pour la transformer en chaux activée, qui est ensuite hydratée pour créer de l'hydroxyde de calcium. Une étape de carbonatation s'ensuit, où l'hydroxyde de calcium est mis en présence de gaz carbonique pour permettre la croissance de cristaux de carbonate de calcium qui précipitent.

La taille des particules de PCC, leur structure ainsi que les propriétés papetières (comme l'aire de surface, leur distribution de taille ainsi que la chimie de surface) sont des paramètres qui sont contrôlés lors du processus de précipitation [24]. Au-delà de 95% du PCC utilisé comme charge minérale dans les papiers de grades mécaniques possède une morphologie calcite scalénohédrale, conséquemment, le lecteur est invité à prendre pour acquis que toute référence au PCC dans les sections subséquentes sous-entend qu'il s'agit de PCC de morphologie calcite scalénohédrale.



### **3.2.3 Les possibilités de contamination par le papier**

Les constituants majeurs des papiers, les adjuvants minéraux occupent une place importante pour les propriétés optiques et celles de surface. Ces charges minérales kaolin, carbonate de calcium naturel ou précipité, dioxyde de titane, talc, silice colloïdale sont utilisées en charge de masse ou en couchage de surface notamment pour les papiers destinés à l'impression et elles nécessitent des agents de rétention. Leurs dimensions sont inférieures à 5 microns. Ces charges interfèrent dans les liens fibre-fibre et diminuent la force de la feuille et la rigidité. Les charges augmentent les propriétés optiques, de surface et augmentent la résistance à la traction. Les charges sont moins coûteuses que les fibres et une utilisation judicieuse des fines avec les charges sera avantageuse.

La poussière de papier qui s'accumule dans le matériel entraîne une série de problèmes, incluant l'indisponibilité du papier. La couche, souvent appelée sauce de couchage, se compose de 80 à 92% de pigments fins, de 8 à 20% d'adhésifs, de quelques produits auxiliaires, dont la fonction est d'améliorer les propriétés rhéologiques de la sauce et de conférer également des caractéristiques particulières au papier. La forme des particules joue un rôle important : le kaolin, sous forme de plaquettes hexagonales, couvre mieux que les aiguilles allongées de certains carbonates de calcium et confère plus de brillant.

#### **3.2.3.1 Rôle des pores dans l'absorption du véhicule d'encre**

Buri et al. [25] ont tenté de déterminer et de quantifier comment est influencée la fixation du taux d'encre par un système de pigments sélectionné de «Gournd Calcium Carbonate (GCC)» et un mélange de GCC/Kaolin. Les auteurs évoquent aussi quelques modernes technologies de couchage qui utilisent aujourd'hui des pigments très fins, à la fois GCC et l'argile. Ce soi-disant ultrafin pigment produit une structure de couchage avec un très grand nombre de petits pores. Il en résulte de cette structure une absorption rapide du véhicule d'encre à travers de tels pores. Les corrélations entre le volume des pores, la distribution de la taille des pores, la géométrie des pores dans les réseaux, la connectivité du papier couché, les caractéristiques optiques et l'interaction d'impression entre le papier et l'encre ont été décrites dans diverses publications [26-42].

### 3.2.3.2 L'impact des changements dans la structure de couchage : porosité

Coco et Cockerline [15] ont étudié le rôle des pores dans l'absorption du véhicule d'encre. Le volume total des pores du couchage avec un système pigmentaire change avec le type et la concentration de liant [43]. Bien qu'elle ne soit pas un modèle précis, l'équation de Washburn est utile pour montrer que le couchage avec des pores plus grands devrait absorber le véhicule d'encre plus rapidement qu'un couchage avec des pores plus petits :

$$Z^2 = \frac{\gamma \cos \theta r t}{2\eta} \quad \text{Éq. 3.1}$$

Où {

$$\begin{cases} Z = \text{Profondeur de pénétration} \\ \gamma = \text{Tension de surface} \\ \theta = \text{Angle de contact} \\ r = \text{Rayon} \\ t = \text{Temps} \\ \eta = \text{Viscosité} \end{cases}$$

De cette équation, étant donné deux papiers couchés avec le même volume total vide, mais avec la taille des pores différente, de l'encre sur le papier avec des pores larges on s'attendait à augmenter le tirant ou fixer rapidement l'encre sur le papier couché avec les plus petits pores. Toutefois, le taux d'adsorption du véhicule d'encre est aussi inversement proportionnel à la viscosité du véhicule. Par conséquent, les composantes de faible viscosité du véhicule tel que le solvant pénétreraient plus rapidement que les fractions de la viscosité. Cette conception de la composante de fractionnement n'est pas évidente, mais n'oubliez pas que le véhicule est composé de polymères de poids moléculaire élevé qui ne sont pas de véritables solutions. Les solides provenant d'une protéine "solution" peuvent être enlevés avec un filtre. Ceci est également analogue aux fractions de latex ou la migration d'amidon à des taux différents d'un conventionnel couchage.

### 3.2.3.3 Effets sur l'angle de contact

Les agents tensioactifs présents dans la solution de mouillage augmentent clairement la mesure de l'écart de la porosité par rapport à la hauteur de la porosité moyenne à la surface [44]. Cette augmentation indique que les agents tensioactifs sont localisés à la surface et sa topographie ainsi changée. Comme il a été appliqué des modèles différents de solutions de mouillage et les propriétés de mouillage ont été déterminées après le mouillage. Il s'est produit une diminution rapide des angles de contact dynamiques avec de l'eau en premier stade de la diffusion jusqu'à presque une valeur constante a été atteint. D'où, la mouillabilité de la surface (hydrophilicité) a été ainsi augmentée d'une manière significative [45]. La technique ToF-SIMS a montré des fragments caractéristiques qui sont assignés aux molécules des agents tensioactifs, parce que la surface du papier n'était pas significativement changée quand une solution de mouillage basée sur l'alcool isopropylique a été appliquée. L'accumulation des agents tensioactifs dans les zones encrées et non-encrées peut rendre les bords durs du papier, ce qui entraîne une très mauvaise qualité d'impression (plaquage dans les bords). Aussi bien, ToF-SIMS montre la présence d'agents tensioactifs dans les zones non-encrées. Cela peut conduire à l'arrachement des particules faiblement liées par l'impression du blanchet et la plaque (dépend de la concentration en tensioactif). Dans la production de long tirage, cela peut provoquer le transport du plaquage aux différentes unités d'impression, ainsi la surface de couchage commence à s'arracher. En plus, cela peut conduire à d'autres problèmes, par exemple, le poussierage dû à l'accumulation des particules sur le blanchet.

### 3.2.3.4 Effet du type de pigment de charge sur les propriétés de surface

D'après le travail d'Ain et al. [46], le carbonate de calcium précipité offre des avantages significatifs que l'argile dans la réalisation de la luminosité et l'opacité envers l'impression du papier supercalandré. Le papetier peut commercialiser un papier de luminosité et opacité plus élevées qui peuvent être atteintes avec le PCC, ou à la possibilité de maintenir la luminosité et l'amélioration de l'opacité, tout en générant des

économies substantielles sur les coûts de blanchiment. En substituant l'argile par le PCC, cela induit des changements dans les propriétés de la feuille, comme la porosité. La structure du PCC est réellement scalénohédrale et regroupée, en apparence presque des flocons de neige. Le PCC est de haute luminosité et son coefficient de diffusion fournit une excellente luminosité et opacité dans les papiers. Le PCC a permis d'obtenir une blancheur et une opacité plus élevées que les autres charges. Il a aussi permis d'obtenir aux papiers une très faible transparence. Ces propriétés optiques ont un impact significatif dans la qualité du papier. Du côté des propriétés physiques, le PCC augmente significativement le coefficient de frottement. Il a été seulement suggéré [47] que le coefficient de frottement élevé peut être relié au rebond de bobineuse «winder bounce». L'auteur a mentionné aussi dans l'article [46] que la substitution de l'argile par le PCC peut induire des changements dans les propriétés de la feuille du papier, comme la porosité.

### **3.2.3.5 Rôle des pores dans la fixation de l'encre dans le papier couché**

D'après le travail de Preston et al. [48], les couchages contenant des pigments ultrafins provoque une accumulation rapide qui peut entraîner des problèmes à la presse telle que la prise de l'encre. Certains chercheurs attribuent ce comportement de la fixation rapide de l'encre à la présence des pores ultrafins.

Pour une large gamme des pigments de couchage commerciaux, les facteurs les plus importants qui déterminent la fixation des taux d'encre offset sont le nombre de pores par unité de surface du couchage (densité de pores) et leur taille. Pour des couchage de la d'égale densité de pores, les pores larges fixent plus rapidement l'encre. Comparé aux pores de volume égal (fonction de la taille et la densité des pores), les couchages avec des pores plus petits fixent l'encre plus rapidement en raison de leur nombre plus grand. D'après l'auteur, la fixation de l'encre dépend de la taille et du nombre de pores. Soit deux couchages qui diffèrent par le nombre et la taille des pores. Si le nombre de pores est le même dans deux couchages, mais sur un couchage leur taille est grande, le couchage avec de grands pores fixera rapidement l'encre. Dans le cas contraire, si la taille des pores est la même dans deux couchages, mais leur nombre est plus grand sur

l'un des couchages, dans ce cas l'encre se fixera plus rapidement dans le couchage où les pores sont plus nombreux.

Le modèle de l'imbibition capillaire de Lucas-Washburn prévoit que le taux de fixation d'encre devrait augmenter à mesure que la taille des pores augmente. Cependant, cette équation s'applique à un pore unique dont le couchage du papier doit être comparé à une densité de pores égaux. Tenant compte de cela, leur modèle proposé montre que le volume de distillat d'encre retiré par le couchage varie selon l'équation suivante :

$$V = kNR^{\frac{3}{2}}t^{\frac{1}{2}} \quad \text{Éq. 3.2}$$

$$\text{Où } \begin{cases} k = \text{Constante} \\ N = \text{Nombre de pores par unité de surface} \\ R = \text{Rayon des pores} \\ t = \text{Temps} \end{cases}$$

Par contre, le modèle de Lucas-Washburn prévoit une relation qui diffère de leur modèle précédent par  $1/R$ . Leur modèle montre qu'en normalisant l'établissement des taux d'encre pour un nombre constant de pores par unité de surface du couchage, les plus grands pores fixent rapidement l'encre. Toutefois, si on le compare aux pores de volume égaux, les couchages ayant de nombreux petits pores fixeront plus rapidement l'encre. Dans la pratique, les pigments ultrafins qui donnent des pores très fins fixent l'encre très rapidement, car le grand nombre de pores a une influence plus grande que leur taille. Ce principe est l'application générale à la plupart des couchages par l'argile et le carbonate de calcium (utilisé pour avoir la brillance dans les papiers d'aujourd'hui).

### 3.2.3.6 Facteurs d'immobilisation

Bien que dans l'article [15], la pénétration d'encre, le volume total vide et l'absorption de l'huile dans le couchage soient importants aux propriétés finales de l'imprimé, Lepoutre [49] a démontré que la valeur de  $b$  (encre immobilisée) dans l'équation de transfert de Fetzko et Walker (Éq. 3.5) n'est pas seulement contrôlée par la quantité de la pression de l'encre pénétrée dans la surface des pores. La valeur de  $b$  est également liée à

la quantité brute de l'encre immobilisée par la microstructure de la surface. La microstructure n'est pas spécifiquement dépendante du pigment ou du type de liant et de concentration, bien que la microstructure soit influencée par ces facteurs.

### **3.2.3.7 Absorptivité**

Après la première impression et le transfert de l'encre sur le papier, le facteur d'immobilisation  $b$  commence à augmenter à la suite de la pénétration par le véhicule dans les capillaires [15]. La quantité d'encre immobilisée dans une période du temps est contrôlée par la quantité de véhicule et solvant perdus dans le substrat.

S'il y a fractionnement de la composition du véhicule de telle sorte qu'une quantité disproportionnée de solvant pénètre dans le papier, le taux d'encre immobilisée change de manière substantielle. Par conséquent, la quantité d'encre transférée aux blanchets subséquents est affectée par le type et la quantité de la porosité de surface (proposé aussi par Watanabe et al. [50]).

Étant donné que toute l'encre appliquée dans la première unité n'est pas immobilisée avant la prochaine impression, certaine quantité de cette encre est renvoyée sur le blanchet de la seconde station. Au démarrage, ce processus continue jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint, quand la force cohésive de l'encre, transféré en retours ou arrière piégé dans le blanchet est égale à la force de la surface de l'encre qui reste sur le papier. Ce processus continu dans les troisième et quatrième blanchets. Ainsi, l'épaisseur du film d'encre évolue jusqu'à ce qu'un équilibre soit établi de nouveau.

La force de cohésion de l'encre augmente également au fur et à mesure que les composantes du solvant et la basse viscosité entrent dans le papier. Cette augmentation découle d'un gradient de force de cohésion du papier à la surface de l'encre. La force de cohésion de l'encre faite référence au tirant d'encre.

### 3.2.4 Rôle de l'encre

Le plaquage en aval «downstream piling» se définit comme une accumulation graduelle d'encre imprimée de la première unité d'impression ou la deuxième sur les blanchets «downstream» des unités suivantes de la presse [51]. Typiquement, de l'encre noire de la première unité des blanchets se dépose sur les blanchets de la dernière unité (jaune), bien que d'autres combinaisons de couleurs de l'encre et les unités soient possibles. Le dépôt est difficile à retirer et, dans les cas extrêmes, la presse doit être arrêtée pour un nettoyage manuel. Il est donc généralement question de productivité, en plus, d'une question de qualité d'impression.

La force de cohésion du tirant des encres noires commerciales a des effets sur les accumulations aux blanchets «downstream piling». Une diminution du plaquage a été observée dans la presse avec des encres à prise d'eau accrue et avec des encres moins fortes à l'intérieur d'une même série. Cette recherche a été effectuée avec du papier supercalandré et non couché. Le plaquage ne se corrèle ni avec le tirant ni avec la valeur de viscosité à haute contrainte de cisaillement. Étant donné le grand nombre de paramètres impliqués et le défi que représente la caractérisation de la performance des encres, des recherches additionnelles s'avèrent nécessaires pour approfondir ces résultats.

Les propriétés de l'encre peuvent avoir un impact significatif sur les accumulations aux blanchets. La réduction du plaquage en aval peut coïncider avec de l'eau émulsionnée et à faible force de cohésion dans les séries d'encre individuelles. Aussi la réduction du plaquage en aval avec une plus grande accumulation d'eau ramassée a du sens à la lumière des travaux antérieurs dans lesquels le plaquage en aval a été éliminé par l'ajout d'additifs dans la solution de mouillage qui peuvent augmenter l'émulsion ou le mélange avec de l'encre. Les effets du tirant de l'encre et la viscosité sur le plaquage ont été faibles. Ils n'excluent pas les effets potentiels du tirant de l'encre et la viscosité sur le plaquage en aval, mais des travaux supplémentaires s'avèrent nécessaires pour les isoler.



La nature des pores microscopiques que confère le carbonate de calcium précipité (PCC) au papier tend à augmenter le taux d'absorption de fluides. La plus grande problématique d'impression occasionnée par le taux d'absorption de fluide dans le substrat (papier) est nommée plaquage en aval. Ce phénomène a lieu avec tous les papiers, indépendamment des charges du papier. Cependant, il tend à être plus présent avec les papiers ayant un profil de porosité similaire à celui conféré par le PCC [52]. Les dépôts ainsi créés sont difficiles à enlever et dans des cas extrêmes, la presse doit être arrêtée pour un nettoyage manuel [51].

Cette accumulation tend à être plus accentuée sur les demi-tons les plus pâles, de telle sorte que le dépôt ressemble à une image négative de la première couleur appliquée sur le papier (normalement le noir). Ce phénomène est illustré à la Figure 3.3 ci-dessous où l'image du haut est une copie de l'image imprimée et l'image du bas représente l'encre noire déposée sur le dernier rouleau par la première unité de la presse.



**Figure 3.3** Plaquage en aval «downstream piling» [51]



Pour prélever les éléments de plaquage, on utilise un ruban adhésif «tape pull». La méthode consiste à appliquer littéralement ce ruban adhésif sur le blanchet pour y récupérer le matériel accumulé. Les analyses révèlent normalement que le matériau contient principalement du pigment d'encre et parfois des fibres situées à la surface de la feuille et arrachées par l'encre collante.

Ain et Stevens (2002 B) [52]; Ain et Wakeman (2002) [51] ont proposé le mécanisme suivant pour expliquer le plaquage en aval : le véhicule supportant les pigments de l'encre est rapidement absorbé par du papier plus poreux, ce qui augmente la viscosité ou le tirant de l'encre «ink tack». L'encre sur le papier, qui normalement aurait une viscosité plus faible, devient plus collante. En même temps, des papiers absorbent aussi la solution de mouillage plus facilement, ce qui réduit son efficacité. Donc sa capacité de protéger et de nettoyer les zones non-images diminue. L'effet combiné de ces deux phénomènes perturbe l'équilibre hydrophobique/hydrophilique régnant sur les rouleaux. Le processus continue jusqu'à ce que l'encre commence à coller et adhérer au blanchet de la quatrième et parfois de la troisième unité d'impression.

### 3.2.4.1 Tirant de l'encre

Dans le même article [15], l'équation de Stefan modifiée par Banks et Mills [53] est utile pour comprendre les facteurs qui influencent le tirant d'encre et le plaquage, même si elle n'est pas fondamentalement exacte pour une encre complexe. Les équations sont les suivantes :

$$P = A = 3\mu\eta r^2 / h^3$$

$$\text{Tirant} \propto \mu\eta r^2 / h^3$$
Éq. 3.3

Où {

- A=Pression ambiante
- μ=Vitesse de séparation
- η=Viscosité
- r=Rayon
- P=Pression
- h=Épaisseur

Les équations (Éq. 3.3) montrent que le tirant d'une encre particulière est proportionnel à la viscosité de l'encre, avec le tirant et la viscosité étant mesurée au même taux de cisaillement. Bien que les viscosités à un simple taux particulier soient identiques, cela est dû à des facteurs polymériques et la tension de surface à un taux d'encres particulier avec des compositions différentes peut avoir de différents tirants d'encre.

Dans la presse, la solution de mouillage s'émulsionne avec l'encre. Bassemir [54] suggère que la concentration est habituellement de 10%, mais peut être aussi élevée jusqu'à 30%. Ce pourcentage peut changer la thixotropie et les caractéristiques de transfert d'encre. Le tirant d'encre est inversement proportionnel au cube de l'épaisseur. Par conséquent, un film d'encre qui est de moitié moins épaisse que l'autre a huit fois son tirant.

Le nivellement d'encre subséquente est affecté par le degré de cavitation lors de la délamination «splitting» du film. Lorsque l'encre se divise en venant à la pince (ligne de contact), elle s'allonge ou forme des cavités. L'ampleur de cette cavitation dépend de la tension de surface ainsi que de tous les facteurs qui affectent le tirant d'encre.

Orchard [55] a développé une équation qui représente le temps qu'il faut pour le nivellement de la cavité du film, qui aura lieu :

$$Temps_{1/2} \propto (\eta / \gamma)(\lambda^4 / h^3) \quad \text{Éq. 3.4}$$

Où  $\begin{cases} \gamma = \text{tension de surface} \\ \lambda = \text{longueur d'onde} \end{cases}$

Le dessin qui reste dans l'encre, sur le papier et sur le blanchet, après les délaminations du film d'encre est important de façon que la valeur de  $b$  change dans les unités d'impression subséquentes. L'augmentation du tirant de l'encre et de la rugosité provient d'un manque de mise à niveau sur le blanchet qui entraîne une augmentation de la réexpédition du retour de l'encre au blanchet. Si l'équilibre ne s'était pas établi, ce processus conduirait au plaquage d'encre.

Cependant, il y a des doutes considérables quant à l'applicabilité de l'équation de Stefan à une ligne de contact d'impression, notamment à la relation inverse du cube de l'épaisseur du film d'encre. Il y a eu des publications sur le sujet. Dans le cours d'imprimabilité [4], la loi de Stefan (1874) développée par Stefan qui mesurait la force pour séparer deux plaques immergées dans un liquide (entre autre, mélange d'eau et d'alcool). La vitesse de séparation est très lente en secondes, voire en minutes.

$$T = \frac{AV_s \eta}{x^3} \quad \text{Éq. 3.5}$$

La loi de Stefan généralisée est celle développée par Mangin, Sylvie et De Grâce (1876-85). La loi ne s'applique pas telle quelle. Une première correction effectuée en fonction de la viscosité à haut taux de cisaillement et de la charge d'encre, supposition que la charge d'encre soit infinie.

$$T = K \frac{AV_s \eta^n}{X^m} \quad \text{Éq. 3.6}$$

**Équation d'Oittinen :** Oittinen propose une relation permettant de relier la force de collant pour deux épaisseurs d'encre de viscosité connue :

$$\frac{\eta_{h2}}{\eta_{h1}} = \frac{T_{h2}}{T_{h1}} \left( \frac{h2}{h1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Éq. 3.7}$$

Puis, une relation liant le tirant et la viscosité à haut ( $D_h$ ) et bas ( $D_L$ ) de cisaillement :

$$T = a_0 + a_1 \eta(D_h) + a_3 \frac{\eta(D_L)}{\eta(D_h)} \quad \text{Éq. 3.8}$$

L'application de la loi de Stefan à une goutte d'encre élaborée par Dubé, Drolet, Daneault et Mangin est la suivante :

$$F(t) = \frac{3\pi\eta\nu_p(t)}{2h^3(t)} R_d^4(t) \quad \text{Éq. 3.9}$$

$$F_{\max} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \left( \frac{9}{10} \right)^5 \eta \sqrt{a} R_d^4(0) h^2(0) h_{\min}^{-\frac{9}{2}} \quad \text{Éq. 3.10}$$

### 3.2.5 Rôle de la solution du mouillage

Dans l'article [44], l'interaction entre l'encre, le papier et la solution de mouillage en impression offset est importante à comprendre pour être en mesure de prévoir et d'améliorer la qualité du produit imprimé. L'impact de la composition de la solution de mouillage sur les propriétés de surface du papier après l'impression n'est pas bien rapporté dans la littérature. L'alcool isopropylique est un solvant liquide qui s'évapore (vapeur de basse pression) et pénètre avec la phase liquide dans le substrat. Considérant que les agents tensioactifs ne s'évaporent pas, ils sont donc susceptibles de rester à la surface. Un changement dans l'énergie de surface et en particulier la contribution polaire a été observé après l'application de la solution de mouillage contenant des agents tensioactifs. La technique XPS a montré une augmentation du rapport oxygène/carbone, ce qui confirme la présence d'agents tensioactifs sur la surface. La technique ToF-SIMS a montré que la solution d'alcool isopropylique n'a pas changé la composition élémentaire de la surface tandis que la solution d'agents tensioactifs le fait clairement. La distribution d'agents tensioactifs a été confirmée par la cartographie des fragments caractéristiques de la molécule. La solution de mouillage peut également interférer avec le transfert de l'encre sur le papier.

D'après Passoja et al. [56], le plaquage est un problème lié aux papiers couchés en impression offset. Ils ont étudié la zone non-image en surveillant l'accumulation sur le blanchet avec la microscopie d'imagerie en ligne «Online Microscopic Imaging». D'une part, l'alimentation en eau élevée réduit le risque du dépôt de l'encre dans la zone non-image. D'autre part [57], en fonction de la formulation de la solution de mouillage, la présence d'agents tensioactifs sur la zone non-image peut conduire à un enlèvement des particules faiblement liées par le blanchet et la plaque (selon la concentration en tensioactif). Sous l'influence de la pression dans la ligne de contact (la pince), le plaquage peut errer sur les bords des zones d'impression, surtout, pendant les cycles de longue production. Les variations dimensionnelles induites par l'eau dans le processus

d'impression a lieu immédiatement après la ligne de contact [58] et peut conduire à une qualité d'impression médiocre. L'agréation des agents tensioactifs et leur adsorption sur la surface dépendent des propriétés de la solution de mouillage, par exemple, le pH de la solution de mouillage et la longueur de la chaîne des agents tensioactifs. Il a été démontré que l'adsorption des agents tensioactifs non ioniques sur le carbonate de calcium et les surfaces du kaolin a été augmentée [59].

D'autre part, l'influence de la rugosité de la surface et la texture sur le comportement du mouillage ont été signalées dans plusieurs publications [60-65]. Ceux-ci sont liés à l'interaction entre les additifs de la solution de mouillage et le substrat [66]. L'application des différents modèles de solutions de mouillage à base de tensioactifs a révélé une augmentation en termes de rugosité de la surface du papier. Le changement de la rugosité ne fut pas seulement attribué au gonflement de la substance ou à la migration des constituants couchés, mais plutôt à la présence d'agents tensioactifs sur la surface du papier. Les analyses avec ToF-SIMS ont montré, en outre, que la solution de mouillage basée sur l'alcool isopropylique n'a pas modifié la composition élémentaire de la surface, qui a été ainsi associée à la composition caractéristique utilisée. La technique ToF-SIMS permet une détermination semi-quantitative de la composition chimique et la distribution des espèces moléculaires sur les surfaces [67]. Cette technique a été utilisée pour déterminer la nature et la localisation des contaminants, leur impact sur les galeux d'impression de l'offset [68] et l'effet des propriétés de surface (concentration de liant) sur la qualité d'impression.

Différents modèles des solutions de mouillage ont été appliqués sur du papier couché, afin d'étudier la modification des propriétés de surface de ce papier après l'application de la solution de mouillage. Les mesures en microscope à force atomique AFM ont révélé une augmentation de la rugosité de la surface du papier lorsqu'une solution de mouillage contenant des agents tensioactifs a été utilisée. Ainsi, la présence de ces agents (qui pourrait être confirmés par l'analyse avec ToF-SIMS) n'a pas seulement changé la topographie de la surface, mais aussi les propriétés post-mouillage du papier. Dans le cas

d'une solution de mouillage basée sur l'alcool isopropylique, il n'a pu être détecté quasiment aucun changement dans la topographie de la surface.

La solution de mouillage basée sur IPA ne change pas la surface en terme de rugosité. Les deux composantes organiques et inorganiques sur la surface du papier semblent être restées relativement intactes. Toutefois, comme la solution de mouillage à base d'agents tensioactifs a été appliquée sur la surface, une augmentation de 15% de la rugosité a été clairement visible. L'augmentation a indiqué que l'agent tensioactif a été localisé à la surface et la topographie a donc été modifiée.

### **3.2.6 Rôle du calcium**

#### **3.2.6.1 Le carbonate de calcium**

D'après l'article [69], en plaquage il y a à la fois l'enlèvement du carbonate de calcium et l'argile du papier. Cependant, l'enlèvement du carbonate de calcium est plus important que l'enlèvement de l'argile. L'enlèvement du carbonate de calcium était supérieur en présence des solutions tampons acide. Cet effet était moins marqué avec des solutions de mouillage acide. Ce qui laisse croire que l'effet nocif du pH s'atténue par la présence d'autres ingrédients présents dans la solution de mouillage.

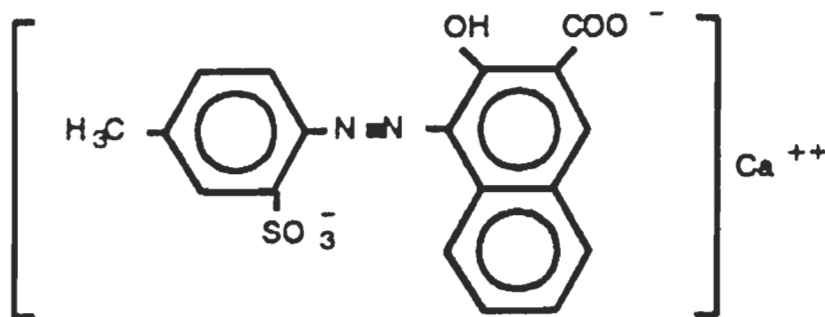
La quantité de charges enlevée se détermine par spectroscopie d'absorption atomique. La teneur en calcium est convertie en poids de carbonate de calcium par mètre carré de papier, tandis que la teneur en aluminium est convertie en poids d'argile par mètre carré aussi. L'analyse du papier chargé par le carbonate ne peut pas distinguer entre la dissolution des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , en particulier, avec la solution de mouillage acide et le carbonate de calcium suspendus. Cependant, ce n'est pas un obstacle critique, car, tandis que les particules solides contribuent au plaquage, la dissolution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  va causer d'autres problèmes dans la presse, notamment les augmentations de la conductivité (potentiellement dangereux pour l'équilibre eau/encre) et la précipitation des sels de calcium insolubles (par exemple phosphate de calcium) par réaction avec des ingrédients de la solution de mouillage. En outre, une solution de mouillage ou une solution tampon

de pH supérieur à 6 (où la solubilité du carbonate de calcium est minime) va encore enlever une quantité considérable de carbonate.

### 3.2.6.2 Le pigment magenta

Il est connu que l'un des nombreux facteurs qui favorisent la formation du plaquage est la présence d'ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  [70]. L'une des sources potentielles de ces ions nuisibles est la molécule Lithol Rubin qui est présente dans l'encre magenta (une des quatre couleurs des encres offset).

Le pigment rouge magenta est le sel de calcium de l'acide 3-hydroxy-4-[(4-méthyl-2-sulfonatophényl) azo]-2-carboxylique naphthalène. Il contient deux groupes d'acides, un acide sulfonique et un acide carboxylique, qui sont neutralisés par un ion calcium (Figure 3.4).



**Figure 3.4** Structure chimique de la molécule Lithol Rubin, le pigment magenta (3-hydroxy-4-[(4-méthyl-2-sulfophényl)azo]-2 naphthalene carboxylic acid calcium salt)

Bien qu'il ait été déjà suggéré que le pigment magenta pourrait libérer du calcium dans certaines conditions [71], sa contribution effective à la quantité totale de calcium dans le procédé offset n'a pas été clairement établie pour le moment. De nombreux facteurs comme le pH et la force ionique dans le système de la solution de mouillage pourraient avoir un effet significatif sur la quantité d'ions calcium libérés par le pigment magenta. Par conséquent, un des objectifs de cette étude consistera à déterminer la contamination potentielle du blanchet et le système de la solution de mouillage par des ions calcium présent dans le pigment magenta.

Si la chimie des pigments n'exerce aucun effet significatif sur le taux encre/eau, pourquoi les pigments de la molécule Lithol Rubin présentent de tels problèmes dans l'impression offset ?

Les difficultés qui surgissent lorsque les rouleaux encres deviennent encre répulsive sont bien connues. Souvent, les pigments de Lithol Rubin sont tenus responsables de cet effet. Pendant l'impression, une couche hydrophile blanche se forme sur les rouleaux au cours du temps. Cette couche se recouvre peu à peu par une couche d'eau, puis elle repousse l'encre d'impression. Si ce phénomène ne se produisant que dans l'unité de l'encrage magenta dans un processus d'impressions de quatre couleurs, il y aurait une certaine logique à mettre la faute sur le pigment de la molécule Lithol Rubin. En fait, cependant, nos analyses ont démontré que les couches blanches sont composées soit de phosphate de calcium, citrate de calcium ou de carbonate de calcium. Les anions correspondants sont disponibles en abondance à partir des solutions de mouillage qui a été tamponné au phosphate ou au citrate et la molécule Lithol Rubin n'est pas la seule source de calcium.

La question de la solubilité de calcium du pigment de la molécule Lithol Rubin dans les solutions de mouillage acidifiées a été étudiée. Les résultats d'une globale série d'expériences sont présentés dans un article de Braun [71].

### **3.2.6.3 Dureté naturelle de l'eau**

L'eau est le produit liquide le plus important dans la solution de mouillage. La dureté naturelle de l'eau mérite aussi d'être contrôlée.

La dureté naturelle de l'eau constitue une source de plusieurs contaminants pour la solution de mouillage offset, notamment, le calcium (voir Tableau 3.1). En outre, la teneur en calcium de l'eau utilisée dans la préparation de la solution de mouillage n'est pas constante. L'eau naturelle peut constituer une source de contamination pour la solution de mouillage.



**Tableau 3.1 Composantes chimiques de l'eau naturelle**

Sels inorganiques dissous	Sodium, calcium, magnésium, sulfates, nitrates Certains métaux : fer, plomb, zinc, etc.
Particules en suspension	Petites particules fines de sable, de terre ou précipitées de sel inorganique
Composés organiques	Pesticides, herbicides, d'autres produits industriels ou domestiques
Micro-organismes	Bactéries, virus
Gaz dissous	Oxygène, Dioxyde de Carbone, Chlore

### 3.2.7 Énoncé des causes principales du plaquage dans le cadre de l'étude

Mark Bohan qualifie le procédé offset lithographique étant un équilibre complexe entre différentes variables et le réglage mécanique de la presse offset [72]. Dans ce cadre, il y a de nombreux facteurs à l'origine du plaquage dans la presse offset (voir Tableau 3.2).

L'équilibre de ces variables est à la fois essentiel et critique pour le bon fonctionnement de la presse offset, et cela signifie qu'il n'y a pas une solution universelle pour "réparer" le plaquage. En plus, les auteurs de ces articles [6,17] confirment que tous les facteurs mentionnés dedans devrait être pris en compte et la solution résolue de ce phénomène ne pourra être qu'à partir de leur information. Mark Bohan et les autres auteurs ont cité un ensemble de facteurs pouvant affecter le plaquage dans ces trois articles [6,17]. Le Tableau 3.2 résume les facteurs cités dans ces précédents travaux.

En bref, pratiquement tous les paramètres opérationnels du procédé offset peuvent favoriser le plaquage !!!

**Tableau 3.2 Quelques facteurs affectant le plaquage**

<b>Solution de mouillage</b>	<b>Substrat (papier)</b>	<b>Encre</b>
pH Conductivité Émissions de composés organiques volatils (COV) Additifs Dosage Quantité	Porosité Capacité d'absorption Contenu en humidité Lissé Rugosité Élasticité Compressibilité Épaisseur pH Uniformité Propreté Énergie de surface	Émulsion d'encre Sèche-encre Tirant Viscosité Élasticité Séquence de couleur Vernis Pigments Additifs
<b>Procédé offset</b>	<b>Consommables</b>	
Propriétés mécaniques Unités d'impression Conception mécanique Emballage Impression Séquence d'impression Humidité Vitesse Température de séchage Composition du rouleau Pince	Plaque Tramage Grains Variation de sensibilité Pénétration d'encre et transférabilité Blanchets Rugosité Énergie de surface Déformation Compressibilité	

Après l'étude théorique de la littérature, les causes principales du plaquage sont variées et complexes. En outre, elles sont enchevêtrées. Pourtant, nous étions capables d'identifier quatre causes principales de la formation du plaquage :

1. Dissolution des matières nuisibles du papier, notamment, les ions calcium pouvant prévenir de
  - a. Carbonate de calcium utilisé comme charge dans la fabrication du papier
  - b. Dureté naturelle de l'eau
  - c. Pigment magenta

2. Absorption excessive de la solution de mouillage ou du véhicule d'encre dans le papier
3. Évaporation excessive du véhicule d'encre
4. Adsorption des agents tensioactifs présents dans la solution de mouillage à la surface du papier

### **3.3 Les moyens de contrôle du plaquage**

Puisque, les imprimeurs préfèrent un pH de la solution de mouillage acide entre 4 et 5 pour réaliser une impression de haute qualité, il a été suggéré un traitement de l'eau ou l'utilisation de l'eau déminéralisée, distillée ou déionisée pour garantir une solution de mouillage non contaminé. Le refroidissement de la solution de mouillage réduit la force de cohésion des encres et l'émulsion encre/eau. Cependant, les imprimeurs doivent tenir compte de l'augmentation de la force de cohésion des encres. L'augmentation de la concentration de la solution de mouillage, par exemple, de la gomme arabique minimise l'alimentation en eau à la plaque. Le traitement de la surface du papier par l'amidon et l'alginate de sodium constitue une autre solution. Il a été noté qu'une surface contenant de l'amidon quand l'alginate de sodium a été appliqué sur un papier contenant 5-25% des charges de carbonate de calcium, des améliorations significatives dans la résistance aux solvants et la réduction de porosité ont été obtenues. Cet effet est expliqué par la formation d'un alginate de calcium insoluble sur la surface du papier. Le traitement chimique de surface par pulvérisation du papier chargé par le PCC et supercalandré améliore les performances d'impression offset heatset. Le problème central du plaquage en aval peut être minimisé par cette technologie.

La caractérisation et l'optimisation des paramètres de base du papier sont nécessaires pour développer des propriétés souhaitées finales du papier. En particulier, la connaissance de l'humidité du fond, le niveau d'encollage interne et de sels, la souplesse et la porosité sont nécessaires, si l'on considère les options de traitement de surface. Par la compréhension des paramètres de base du papier, les amidons et les autres additifs de surface peuvent être utilisés de manière plus rentable. Certains additifs de surface, tels

que le styrène anhydride maléique et les esters d'amidon hydrophobe fonctionnent plus efficacement lorsqu'ils sont à proximité de la surface du papier. L'orientation de la surface améliorée des esters de l'amidon hydrophobe peut produire du papier avec des propriétés barrière significatives, y compris l'huile et la résistance à la graisse, ce qui peut être utilisé pour prolonger et même se substituer aux produits chimiques fluorés.

Enfin, une technologie appelée AT<sup>MC</sup> stabilise le pH de la machine à papier au neutre en présence du PCC. Les résultats observés dans les salles de presses sont excellents. Un autre moyen pour consolider les charges PCC et GCC à l'intérieur du papier, c'est que les fabricants de papier peuvent utiliser des niveaux beaucoup plus élevés de liant dans les papiers supercalandrés et couchés légers.

### 3.3.1 Méthodes prédictives

En lithographie offset multi-couleur, les galleux «mottling» sont l'un des problèmes qui surviennent plus fréquemment [15]. Les galleux sont l'une des variations inattendues dans la gamme de tons imprimée. Ce problème peut-être causé par des variations dans les matières de base ou dans le lissé du couchage et la réceptivité inégale de l'encre de la migration irrégulière de liant. Les chercheurs se sont concentrés sur un type spécifique de galleux liés au transfert et le piégeage «trapping» d'encre dans la presse offset à feuilles de papier en continu – “plaquage d'encre”. Une méthode nouvelle de tests utilise «Prufbau Printability Tester», cette méthode combinée avec d'autres tests peut aider à prévoir les problèmes dans ce domaine par rapport aux propriétés du couchage.

Pour une meilleure compréhension des implications de ce test, nous devons comprendre le processus de transfert d'encre. Généralement, la quantité d'encre transférée du blanchet au papier varie en raison de l'ensemble total des interactions entre le papier, l'encre et la solution de mouillage. Nous pouvons quantifier le phénomène de transfert de l'encre à l'aide de l'équation proposée par Fetzko et Walker [72] : Transfert de l'encre

$$Y = b + (X - b)F \quad \text{Éq. 3.11}$$

$$\text{Où } \begin{cases} Y = \text{Poids de l'encre transféré au papier} \\ b = \text{Quantité d'encre immobilisée dans les microstructures du papier} \\ X = \text{Poids de l'encre sur le blanchet} \\ F = \text{Facteur de délamination} \end{cases}$$

L'équation initiale datée de 1950s est sérieusement considérée excessivement simplifiée. De nouvelles versions plus sophistiquées ont été publiées. Par exemple, les équations de transfert d'encre décrites dans le cours d'imprimabilité [4] dont la plus classique est l'équation de Walker-Fetsko (1955) :

Cette équation est empirique. Elle a été souvent modifiée de façon à représenter plus adéquatement les mécanismes de transfert d'encre, par exemple, l'équation de Mangin et al. (1981).

### 3.3.2 Traitement de la surface du papier

Afin de réduire la déposition sur le blanchet, Speciality Minerals Inc. et CIBA Speciality Chemicals ont réalisé un projet commun de recherche [73]. Ce projet a étudié l'utilisation de nouveaux traitements de la surface du papier basés sur l'amidon. La technologie consiste à pulvériser en ligne de solutions chimiques sur la surface du papier avant le calandrage. C'est une technologie significative et de coût réduit. Le peluchage et le plaquage ont été réduits. Lorsque les papiers supercalandrés (SC) traités avec cette technique ont été imprimés dans une presse offset heatset pilote, la brillance de l'imprimé a été aussi améliorée. Les galleux d'impression associée avec le couchage chimique non uniforme ont été éliminés par la sélection d'une douchette appropriée et les conditions de la solution chimique. La déposition de la calandre a été minimisée par le choix du traitement chimique.

Le traitement chimique par pulvérisation de la surface des papiers SC chargée par le PCC améliore les performances d'impression. La limitation clé du problème de plaquage en aval «downstream piling» a été réalisée par cette technologie. D'autres avantages supplémentaires sont la réduction du peluchage et l'amélioration de la brillance d'impression «print gloss». Les galleux d'impression résultant de la pulvérisation non

uniforme et du couchage chimique ont été éliminés par une sélection appropriée de la douchette «shower nozzle» et des conditions de la solution chimique.

Le concept de pulvérisation de la surface peut également être appliqué à une supercalandre multipinces moderne avec un dépôt minimum de matériel sur la surface des rouleaux. La nature de la solution chimique elle-même semble être importante. Une solution de concentration élevée a été plus efficace dans la réduction du peluchage, mais produit les envers d'impression «print-through».

Leurs résultats démontrent que l'amidon basé sur les polymères marche sans problème dans une opération de pulvérisation/calandrage. En même temps, il peut générer un progrès dans l'impression offset heatset. Beaucoup de travail est nécessaire pour optimiser la chimie, les conditions chimiques et les paramètres de pulvérisation afin d'atteindre les performances d'impression optimales. Plus l'impression fonctionne sous des conditions plus strictes, avec un accent particulier sur le plaquage en aval «downstream piling» qui devrait être contrôlé afin de confirmer les avantages observés à ce jour. La rétention de la solution de pulvérisation sur le papier et la quantité de perte/surpulvérisation devrait également être vérifiée et évidemment il est possible de développer encore l'équipement en tenant compte de la collecte efficace de la surpulvérisation pour le recyclage et le potentiel du recyclage à la machine à papier. À partir de ces constatations, on estime que cette technologie pourrait être évaluée sur une machine commerciale dont les configurations de la calandre et la douche sont similaires à celles de la présente étude décrite dans l'article [73].

### **3.4 Composition chimique des dépôts de plaquage**

Plusieurs imprimantes offset heatset utilisant le papier couché ont signalé une perte prématurée des points qui nécessite un nettoyage de la presse [16]. Cela a abouti à la détérioration excessive et la perte de temps de production. La cause de ce problème a été identifiée comme l'accumulation des matières du couchage et de l'encre dans la zone non-image du blanchet. Certains imprimeurs ont senti que le problème a été restreint aux papiers alcalins, mais les données ne justifient pas cette conclusion. Deux mécanismes

différents, mais pas nécessairement exclusifs, à l'origine de la formation du plaquage au blanchet dans la zone non-image et de la perte des points «vanishing or dots» ont été proposés :

- Microarrachage de couchage à partir de la surface du papier
- Dissolution des sels de calcium soluble de la surface du papier

Les résultats indiquent que la plupart des solutions de mouillage disponibles dans le commerce attaquent l'encre et l'amènent à se disperser dans la solution de mouillage. Cela peut expliquer la présence de l'encre dans la zone non-image. Les chercheurs ont constaté également que les solutions de mouillage ont tendance à être plus acides (pH ~ 4) où le carbonate de calcium peut être solubilisé.

Le problème de l'accumulation n'est pas nouveau, bien que les causes puissent être différentes. Malheureusement, le plaquage n'est pas un terme unique, le type spécifique de plaquage doit être défini afin de clarifier ce que le problème est en réalité. Dans cet article [16], les auteurs se sont référés à l'accumulation des matières dans la zone non-image du blanchet; ils ont davantage clarifié cela en précisant le type de plaquage et en étudiant ce qui se produit dans toutes les unités, dont la première unité de l'imprimerie et peut donc être rencontré dans l'impression monochrome.

Ils ont mesuré l'épaisseur de la matière qui s'accumule dans les blanchets et ont trouvé la gamme de 7-13  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'analyse du matériau entassé sur le blanchet est habituellement environ 50% des composants de l'encre et 50% des composantes du papier couché, notamment l'argile et des pigments de carbonate de calcium. Il y a une indication selon laquelle une petite quantité de liant au latex du papier couché est également présente. Le Tableau 3.3 met en évidence une comparaison entre les résultats obtenus entre deux papiers différents. Le composant organique est environ 50%, était principalement constitué de composants d'encre et une petite quantité (éventuellement) de latex.

**Tableau 3.3 Composition typique de matériel plaqué ou entassé**

<b>Papier 1</b>	<b>Papier 2</b>
Composition du couchage Typiquement 22% d'argile, 6% CaCO <sub>3</sub> , 4% TiO <sub>2</sub>	Composition du couchage Typiquement 6% d'argile, 25% CaCO <sub>3</sub> , 3% TiO <sub>2</sub>
Composition du matériel plaqué (inorganique) Argile, TiO <sub>2</sub> , Ca(MgFe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Composition du matériel plaqué (inorganique) Argile, CaCO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>

L'analyse par le rayon X des pigments a indiqué essentiellement la kaolinite et la calcite. Notamment que les taux des pigments indiqués montrent considérablement plus d'argile que le carbonate de calcium pour les deux papiers.

Les résultats ont indiqué que le tirant de l'encre varie avec le temps. C'est un indicateur de la vitesse à laquelle le solvant d'une encre est absorbé dans les couches supérieures du couchage du papier. Les solutions de mouillage ont des pH relativement stables par rapport à la concentration caractéristique. Les caractéristiques du pH ont été largement épargnées si une dilution était dans l'eau déminéralisée ou légèrement dure (142 mg CaCO<sub>3</sub>/L). Le point ici est que les solutions de mouillage varient selon leur capacité de résister aux changements de pH lorsque des matériaux alcalins sont introduits. Bien que les propriétés des composants individuels soient importantes, la plupart du temps, c'est l'interaction entre les composantes qui jouent un rôle significatif dans la performance globale de la presse.

L'analyse du matériel entassé dans la zone non-image sur le blanchet indique qu'il est d'environ 50% d'encre ou des composants d'encre. Pour accéder à la zone non-image, il devra passer par la solution de mouillage. Les auteurs n'étaient pas certains si les composants de l'encre sont émulsionnés dans la solution de mouillage à travers les rouleaux de la presse ou si les composants d'encre sont filtrés de l'encre à l'interface encre/eau sur la plaque d'impression. Il apparaît que l'ensemble de la zone non-image du blanchet est recouverte d'un matériel plaqué, non seulement dans les alentours des points en évidence. Alors, un scénario pourrait être envisagé, c'est que les résidus d'encre collante s'accumulent sur le blanchet et commencent à provoquer des arrachages



du couchage; et ainsi de suite le matériel plaqué commence à s'accumuler. Les interactions entre les solutions de mouillage et le carbonate de calcium ont montré que ces solutions sont beaucoup plus agressives que l'eau et sont évidemment capables de dissoudre le carbonate de calcium. Le pH des solutions de mouillage s'élève approximativement à pH 8, où l'on ne peut plus dissoudre le carbonate de calcium. Notons qu'avec les solutions de mouillage, la conductivité diminue lorsque le pH augmente. Ceci n'est pas étonnant puisque l'ion hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) est l'espèce la plus mobile contribuant à la conductivité électrique de la solution.

Comme avec de nombreux problèmes survenant dans les situations complexes dans les salles de presse, les résultats contradictoires sont souvent rencontrés. Par exemple, il est signalé que ce problème de plaquage ne se produit pas en Europe, où des papiers couchés ont été principalement à base de carbonate de calcium depuis des années. Des différences importantes des papiers couchés entre les pays européens et nord-américains incluent l'utilisation des niveaux beaucoup plus élevés de liant synthétique dans les journaux européens. Il existe aussi d'autres différences, incluant l'utilisation systématique des solutions de mouillage qui fonctionnent normalement à pH  $\sim 5$  par rapport à celles d'Amérique du Nord qui fonctionnent à pH  $\sim 4$ . Une autre différence importante, aux États-Unis d'Amérique, l'alcool isopropylique n'est plus utilisé, il est remplacé par de différents substituts. Par contre en Europe, l'alcool isopropylique est encore largement utilisé.

Il existe une autre information anecdotique qui suggère que les questions encre/solution de mouillage sont importantes. Des observations indépendantes ont constaté que le plaquage peut être minimisé en réduisant l'alimentation en eau à la plaque. Cette approche exige une augmentation de la concentration de la solution de mouillage, afin de maintenir des niveaux adéquats de la chimie de la solution de mouillage. Cependant, l'augmentation de la concentration de tous les composants de la solution de mouillage ne fut pas la meilleure approche. En outre, il a été constaté que le refroidissement de la solution de mouillage a été bénéfique. Cela, peut être attribué à la baisse de l'émulsion encre/eau, mais il faut prendre en considération l'augmentation de la viscosité de l'encre.

Dans l'article [5], les dépôts sur les blanchets d'une presse offset ont été étudiés. Les dépôts sur le blanchet sont dus à la présence possible de charges minérales dans le papier. À certaines valeurs de pH de la solution de mouillage, ces composés minéraux vont se solubiliser puis précipiter sur les blanchets sous forme de sels. Parallèlement, l'équilibre eau/encre et les transferts d'encre seront perturbés.

### 3.5 Objectif

L'objectif général est de réduire le plaquage des blanchets par une compréhension physico-chimique approfondie du phénomène; soit définir les causes, la nature des interactions et les conditions à l'origine du plaquage. Le phénomène est contrôlé par diverses interactions entre les encres, les solutions de mouillage, les propriétés du papier, par les conditions d'impression et dans une moindre mesure les blanchets (propriétés mécaniques). Vu le grand nombre de facteurs et le peu de connaissances actuel du phénomène, notre objectif majeur a été l'acquisition des connaissances nécessaires sur ce phénomène. Donc, notre objectif a été basé sur une étude en termes physiques et chimiques des interactions entre quatre facteurs influents la solution de mouillage, le papier, l'encre et le blanchet. Notre cible primordiale a été la mise en évidence des causes principales et les mécanismes responsables de ce phénomène. Pour ce faire, nous avons reparti notre étude en quatre parties :

- Étude des variations de propriétés physiques et chimiques de LWC et SC quand ils interagissent avec la solution de mouillage
- Détermination de matières dissoutes dans les résidus de la solution de mouillage après avoir interagi avec LWC et SC
- Étude d'une manière physico-chimique des interactions entre la solution de mouillage, LWC, SC, l'encre et le blanchet
- Étude de la libération éventuelle d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  par le pigment magenta (molécule Lithol Rubin) sous l'effet de pH et la force ionique

Nous croyons que l'évaluation rigoureuse de la contribution de chaque facteur pris individuellement et en interaction avec un autre permet d'identifier aisément les causes principales du plaquage. En conséquence, la pose d'un diagnostic devient une réalité et le remède n'en sera que plus facile à trouver.

## Chapitre 4 - Matériel et méthodes

### 4.1 Matériel

Afin de caractériser les interactions entre la solution de mouillage, le papier, l'encre et le blanchet, nous avons obtenu ces matériaux de sources différentes. La description de chacun de ces facteurs influents utilisés dans cette thèse est décrite ci-dessous.

Il est extrêmement difficile d'obtenir des informations précises sur la composition commerciale de la solution de mouillage. Nous avons fabriqué notre propre solution de mouillage dans laquelle nous avons utilisé des agents tensioactifs au lieu de l'alcool isopropylique (IPA) car il n'est plus utilisé en Amérique du Nord. Nous avons respecté les standards commerciaux en Amérique du Nord dans la fabrication de notre solution de mouillage [74,75].

IPA est utilisé pour réduire la tension de surface de la solution de mouillage et aussi d'augmenter sa viscosité. Aussi bien, les agents tensioactifs utilisés dans la préparation de notre solution de mouillage jouent le même rôle.

Un tensioactif ou agent de surface est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une hydrophobe (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur structure amphiphile. Cette structure leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type huile/eau et eau/huile et donc, par là même, leur donne la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces. Ce phénomène est à la base de la stabilisation de systèmes dispersés.

Le rôle de la solution de mouillage est de couvrir la zone non-image en lui donnant la même tension de surface qu'elle-même. Elle garde l'air loin de la plaque offset et la protège contre l'encre égarée. Elle fournit une faible couche limite qui va délaminer la solution de mouillage.

En impression offset, les imprimeurs préfèrent le pH acide entre 4 et 5 pour plusieurs raisons. Il réduit le séchage des encres, augmente l'efficacité de la gomme arabique et donne une meilleure qualité d'imprimé. En outre, si le pH > 5,5, cela causera trop d'émulsion eau/encre. La teneur en solide de la solution de mouillage fabriquée est environ 8% mesurée avec TGA. Les composants de la solution de mouillage sont illustrés dans le Tableau 4.1.

**Tableau 4.1 Composants de la solution de mouillage**

<b>Composants</b>	<b>Rôles</b>	<b>Exemples</b>
<b>Solvant</b>	Facilite le mouillage de la plaque offset, augmente la viscosité de la solution de mouillage, améliore l'émulsion de l'encre, son évaporation refroidit les rouleaux	Eau 77-98% -Nous avons choisi 80% Eau déminéralisée
<b>Cosolvant</b>	Améliore la vitesse de mouillage et abaisse la tension superficielle de l'eau	8% Ethylene glycol butyl ether
<b>Agent mouillant</b>	Permet l'efficacité quand la presse commence l'impression, empêche le séchage prématuré des plaques pendant de courts arrêts de la presse, réduit le poussierage et le peluchage	8% Diethylene glycol butyl ether
<b>Gomme arabique</b>	Désensibilise la zone non-image, la protège contre l'encre, empêche l'oxydation et aussi un agent de prévention contre les accumulations de tartres dans la plaque offset, agent film-formation	Gomme arabique, CMC (carboxy méthyl cellulose) -Nous avons choisi 4% de gomme arabique (poudre de l'arbre acacia)
<b>Solution tampon (acide faible + sel)</b>	Stabilise le pH de la solution de mouillage	Acide phosphorique + phosphate ou acide citrique + citrate -Nous avons choisi l'acide citrique + citrate
Nous avons mélangé 80% de solution de mouillage sans tampon + 20% de solution tampon		

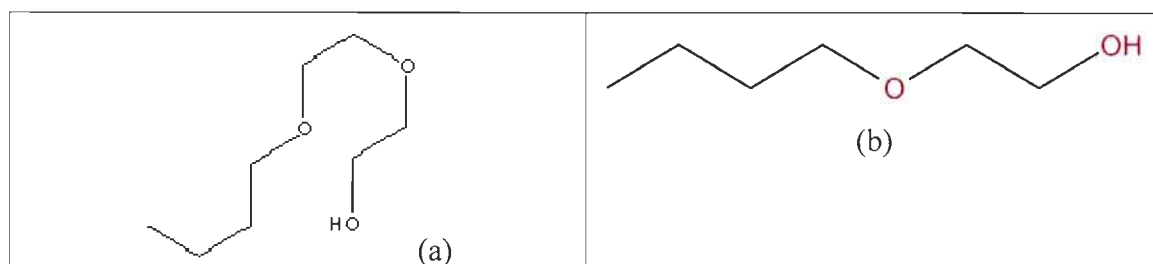
La gomme arabique est un agent formant un film. C'est un polysaccharide acide fortement ramifié qui se présente sous la forme des mélanges de sels de potassium, de magnésium et de calcium. Les éléments monomères de l'acide libre (acide arabe) sont le **D-galactose**, le **L-arabinose**, le **L-rhamnose** et l'acide **D-glucuronique**. On admet que les gommes arabiques se composent au moins de deux fractions de polysaccharides de structures différentes. La fraction de masse moléculaire supérieure contient une part d'acides aminés modeste mais déterminante pour ses propriétés. La masse moléculaire moyenne indiquée oscille entre 200 et 300 kilodaltons.

Le Tableau 4.2 représente la description des produits chimiques utilisés dans la fabrication de la solution de mouillage.

**Tableau 4.2 Description des produits chimiques de la solution de mouillage**

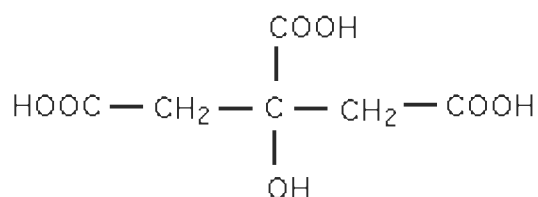
Description des produits	Formule moléculaire	Masse molaire (g/mol)
Eau déminéralisée	$H_2O (2H^+, OH^-)$	18,0153
Éther de glycol éthylène butyle (EGBE)»	$C_4H_9OCH_2CH_2OH$	118,18
Diéthylène butyl glycol (DGBE)»	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$	162,23
Acide citrique	$C_6H_8O_7$	192,13
Citrate de sodium dihydraté tribasique	$Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$	294,1
Sodium hydrogencitrate sesquihydrate	$C_6H_6Na_2O_7 \cdot 1.5H_2O$	263,11

Le DGBE est utilisé dans les industries de l'impression en raison de son taux d'évaporation relativement bas (Figure 4.1 (a)). L'EGBE est principalement utilisé comme solvant. Il s'évapore rapidement et complètement soluble dans l'eau (Figure 4.1 (b)).



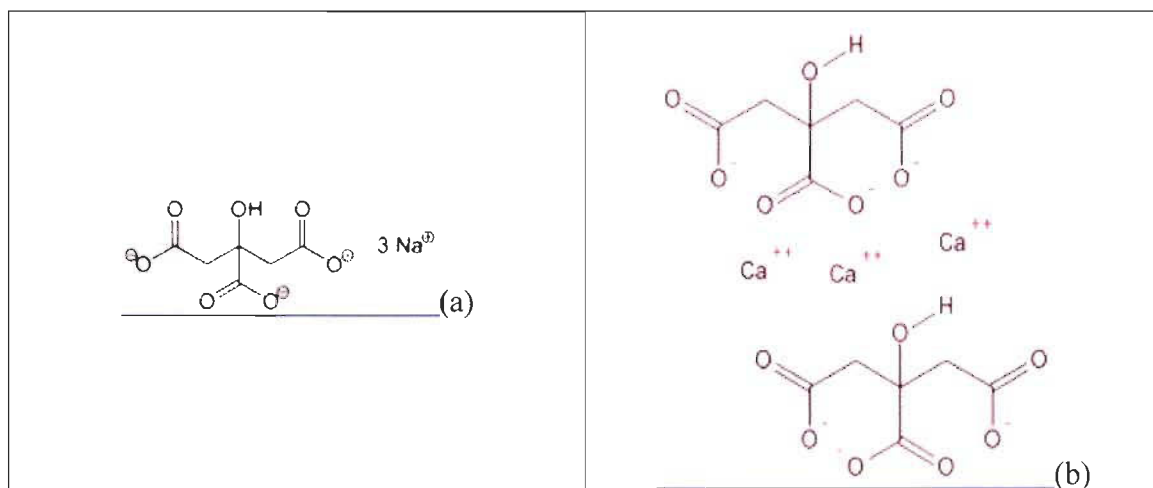
**Figure 4.1** (a) Structure chimique du DGBE (b) Structure chimique de l'EGBE

L'acide citrique est un triacide carboxylique de formule brute  $C_6H_8O_7$ . La Figure 4.2 représente la structure chimique de l'acide citrique.



**Figure 4.2** Structure chimique de l'acide citrique

Le citrate de sodium est le sel de sodium de l'acide citrique avec la formule chimique  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Alors le citrate de sodium possède une solution saline, légèrement acidulée, arôme. Pour cette raison, les citrates alcalins de certains métaux alcalino-terreux (par exemple, de sodium et citrates de calcium) sont généralement connus comme le sel acide (acide citrique est parfois appelé à tort le sel acide).



**Figure 4.3** (a) Structure chimique du citrate de sodium; (b) citrate de calcium

Le papier utilisé dans l'expérimentation est le supercalandré SCA, SCA+, et le papier couché léger LWC. Les échantillons de LWC et SC ont été collectés d'un imprimeur local pour mener cette étude. Les échantillons ont été conditionnés à 43% d'humidité relative pendant au moins 12 heures avant d'être utilisés dans les expériences dans le laboratoire d'humidité relative où la température est réglée à 23°C et l'humidité à 50%. Nous avons conditionné les échantillons à 43% d'humidité relative au lieu des appels pour les normes canadienne et américaine pour 50% afin d'éviter le peluchage dans cette zone [76]. Les propriétés de chaque échantillon sont résumées dans le Tableau 4.3.

**Tableau 4.3 Propriétés de SCA, SCA+ et LWC**

<b>Catégorie de papier</b>	<b>SCA</b>	<b>SCA+</b>	<b>LWC</b>
	Non imprimé	Non imprimé	Non imprimé
<b>Date de prélèvement</b>	Automne 2007	Automne 2007	Automne 2007
<b>Provenance</b>	Kathadin, East Millinocket ME	Bowater, Donnacona QC	Stora Enso Duluth MN
<b>Poids de base (g/m<sup>2</sup>)</b>	51,9	53,7	59,8
<b>Cendre (525°C, %)</b>	24,86	27,48	29,50
<b>PPS Porosité (ml/min)</b>	17,80	65,80	2,20
<b>PPS Rugosité (µm)</b>	1,23	1,46	1,51
<b>Indice de formation moyen IFK</b>	31	59	37
<b>Blancheur, (% ISO)</b>	60,05	69,58	68,32
<b>Opacité (%)</b>	92,71	95,76	93,90

Les encres offset LWC et SC ont été obtenues de la compagnie Sun Chemical (USA). La description de ces encres se trouve dans le Tableau 4.4. Les encres offset sont composées spécialement pour une utilisation sur des presses offset.

**Tableau 4.4 Couleur des encres offset LWC et SC**

<b>Couleur</b>	<b>Noire</b>	<b>Cyan</b>	<b>Magenta</b>	<b>Jaune</b>
<b>Encre offset LWC</b>	WEB-2079 Process Black- LWC	WEB-2075 Process Cyan- LWC	WEB-2074 Process Magenta-LWC	WEB-2072 Process Yellow-LWC
<b>Encre offset SC</b>	WEB-1069 Process Black- SC/UNCTD	WEB-1065 Process Cyan- SC/UNCTD	WEB-1064 Process Magenta- SC/UNCTD	WEB-1062 Process Yellow- SC/UNCTD



Les encres offset SC et LWC comprennent chacune quatre couleurs (noir, cyan, magenta, jaune). Dans la presse lithographie, il y a quatre unités de ces mêmes couleurs. Au CIPP-UQTR, il y a une presse d'essais IGT (Global Standard Tester) qui imprime avec une encre noire. Nous avons aussi utilisé cette presse dans quelques expériences pour déposer un film mince d'encre noire sur LWC, SC et le blanchet.

Il est connu que la température affecte l'encre. Par exemple, la viscosité d'une encre offset perd environ 10% de sa valeur lorsque la température augmente de 1°C. L'encre offset est composée de trois ingrédients principaux : Pigment, qui est la matière colorante de l'encre; véhicule, qui est le liquide qui tient les particules de pigment et; modificateurs, qui contrôlent le séchage de l'encre ainsi que d'autres facteurs tels que l'odeur, résistance à l'abrasion, et à la décoloration.

**Pigment.** Il existe deux types de base de pigment utilisé dans les encres d'imprimerie. Pigment organique, qui est fabriqué à partir de carbone, est utilisé pour fabriquer de l'encre noire. Pigments inorganiques, qui sont fabriqués en mélangeant divers produits chimiques ensemble, sont utilisés pour les encres de couleur. Par exemple, le soufre, la silice, le kaolin où peut être combiné avec soit du carbonate de sodium ou de sels de sulfate de faire ultramarine encre bleue.

**Véhicule.** Le véhicule est le liquide qui tient les particules de pigment et les transporte sur le papier. Il existe deux types de véhicules utilisés dans les encres offset : huiles comme l'huile de soja ou d'huile de lin (qui est une huile jaunâtre à base de lin), et les véhicules de synthèse, qui sont des liquides résultant du mélange de produits chimiques. Par exemple, le phénol et le formaldéhyde mélangés entre eux font des résines phénoliques, parfois utilisé dans les encres d'imprimerie comme un véhicule.

**Modificateurs.** Les modificateurs sont des ingrédients ajoutés à l'encre pour le contrôle de séchage et d'autres qualités telles que l'odeur et la résistance à la décoloration.

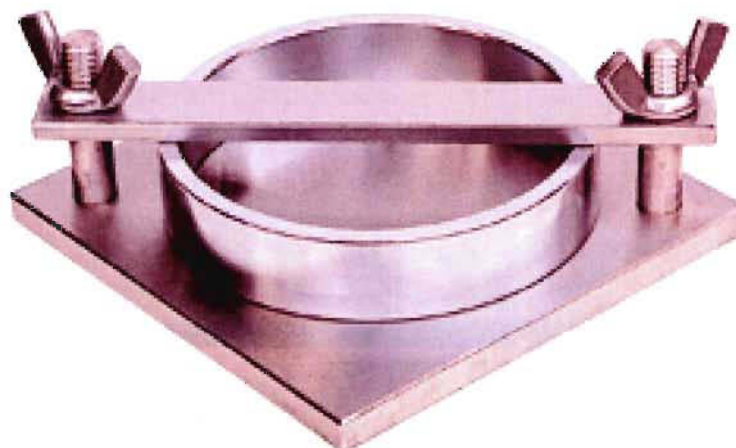
Les encres offset doivent être capables de résister à la réaction avec la solution de mouillage qu'ils rencontrent sur la plaque offset humide. Idéalement, l'encre sur le rouleau d'encre ne doit pas absorber l'eau (émulsion eau-dans-encre), ni l'encre se

décomposent et se combinent avec la solution de mouillage sur la zone non-image de la plaque (émulsion eau-dans-encre). Chacun de ces problèmes d'émulsion aura tendance à nuire à l'organisme, couleur ou la qualité de séchage de l'encre, ou faire teinter sur la zone non-image de la plaque et le papier imprimé.

Une autre qualité de l'encre offset, qui doit être correcte pour assurer la bonne performance de l'encre, est connue sous le nom de tirant d'encre ou «Tack». Le tirant d'encre se réfère à la viscosité de l'encre, et il doit être correcte pour que les encre en tiendrons aux rouleaux de la presse et non pas s'envoler, mais toujours le transfert du rouleau à rouleau, du rouleau à la plaque, de la plaque au blanchet, et du blanchet sur le papier. Le tirant des encres n'a pas de définition physique. C'est une mesure relative à la force nécessaire pour séparer à une vitesse déterminée deux phases de liquide de surface unitaire, la pression de cavitation ou la méthode de doigt !!!

Le blanchet est obtenu d'un centre de formation professionnelle Bel-Avenir à Trois-Rivières, Québec. C'est un matériel en caoutchouc compressible qui constitue un caractère très important.

Les expériences ont été réalisées à la température ambiante. La surface des échantillons de feuilles et le volume de la solution de mouillage ajouté au mouillage Cobb sont de  $100 \text{ cm}^2$  et 100 mL respectivement (Figure 4.4). Le temps d'interaction entre la solution de mouillage avec chaque échantillon LWC, SCA et SCA+ est typique (moins de 10s).



**Figure 4.4** Dispositif de mouillage de Cobb (ou mouillage Cobb) [77]

Un dispositif de mouillage de Cobb (ou mouillage Cobb) a été utilisé pour simuler les interactions entre la solution de mouillage, LWC et SC pour de courtes périodes de temps typiques ( $<10$ s) à la température ambiante. Les temps d'interaction ont été mesurés par un chronomètre. Les échantillons traités ont été pressés 2 fois entre des buvards avec un rouleau de métal de 10 kg pour enlever tout excès de liquide. Ils ont été séchés à l'air ambiant. Puis, les échantillons traités et les résidus ont été collectés pour les analyses.

Le dispositif de mouillage de Cobb (ou mouillage Cobb) est un dispositif d'essai d'absorption. Ce dispositif est utilisé pour déterminer l'absorption des milieux liquides comme l'eau, les solutions aqueuses, les huiles, les vernis et autres, en papier, carton et en carton ondulé sur les côtés haut et en bas, dans un délai prédéterminé.

## **4.2 Pigment magenta**

Le pigment magenta expérimenté dans cette étude, Lithol Rubin BCA, a été obtenu de TCI America de pureté 87,2% (déterminée par la spectroscopie UV-visible). La solution de calcium standard (PlasmaCal 1000 mg/L) a été obtenue de SCP Science. La force ionique des solutions a été ajustée soit avec NaCl (0,1 N) pour les dosages conductométriques ou KCl (4,0 M) pour les autres expériences.

Le pH a été mesuré avec un Mettler Seven Multi pH/ion équipé avec une unité d'extension ionique et la concentration du calcium libre soluble avec une électrode sélective ionique (ISE) Mettler DCA240–C combinaison de calcium.

## **4.3 Méthodes d'analyse**

### **4.3.1 Analyse du pigment magenta**

Le calcium total est déterminé par ICP-OES. Le dosage conductimétrique a été utilisé pour mesurer les groupes d'acide carboxylique et sulfonique dans le pigment magenta. Les mesures de pH et les ions de calcium libres ont été réalisés avec ISE. Le pigment magenta peut contenir du calcium structurel et un excès libre. La quantité totale du

calcium dans le pigment a été mesurée par la digestion micro-ondes acide et l'analyse ICP-OES. Le maximum du calcium structural a été calculé du nombre de groupes acides dans la molécule tel que déterminé par dosage conductimétrique. Le calcium libre, s'il est présent, il serait calculé par différence.

La détermination des groupes acides carboxylique et sulfonique a été par le dosage conductimétrique en utilisant une méthode similaire au dosage des échantillons de la pâte développée par Katz et al. (1984). Les méthodes standard (EDTA, ICP) ne sont pas applicables. L'électrode sélective ionique est une alternative, mais elle mesure seulement l'activité et non pas la concentration. La modification de la force ionique d'une solution modifie la réponse d'une électrode sélective ionique à cette solution même si la concentration de cette solution reste constante. Afin de surmonter ce problème, il faut normaliser la réponse de la membrane à tous les niveaux de la force ionique étudiée ou utiliser une référence standard comme contexte «background».

En prenant des mesures des forces ioniques comme c'est le cas de notre étude, il faudrait normaliser la réponse de la membrane à tous les niveaux de la force ionique étudiée. Pour éviter ce problème, nous avons d'abord mesuré la réponse ISE d'une solution standard  $\text{Ca}^{2+}$  en augmentant la force ionique jusqu'à un 0,1 M. ensuite, nous avons mesuré la même réponse ISE d'une solution de Lithol Rubin dans la même gamme de force ionique. En faisant cela, nous avons obtenu deux courbes :

- Potentiel ISE contre la force ionique de la solution standard de calcium
- Potentiel ISE contre la solution Lithol Rubin

En calculant la différence entre le potentiel initial et un point quelconque d'un autre (i) sur chaque courbe, il est possible de mesurer la déviation de la réponse ISE pour ce point particulier (i) à la fois pour les courbes standard ( $\Delta E_{\text{Std}}$ ) et Lithol Rubin ( $\Delta E_{\text{LR}}$ ). Le changement de la concentration en ions calcium dans la solution Lithol Rubin peut alors être calculé avec l'équation suivante :

$$\Delta C_{LR} = FC_{LR,0} \left( 10^{\frac{\Delta E_{LR} - \Delta E_{Std}}{0,0296}} - 1 \right) \quad \text{Éq. 4.1}$$

Où  $\begin{cases} F = \text{Facteur de dilution} \\ C_{LR} = \text{Concentration initiale du Lithol Rubine} \end{cases}$

Le développement mathématique de l'Éq. 4.1 est donné dans l'article 6.4 intitulé "Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography".

Les valeurs négatives de  $\Delta C_{LR}$  indiquent une réduction de la concentration de calcium et d'une absorption du calcium par les molécules de Lithol Rubin tandis que les valeurs positives indiquent une augmentation de la concentration en calcium ou une libération de calcium par les molécules de Lithol Rubin.

#### 4.3.2 Analyse thermique

L'appareil thermogravimétrique utilisé est de modèle Perkin Elmer Diamond TG/DTA. L'analyse thermique nous permet d'étudier en fonction de la température ou du temps, le comportement thermique de tout matériau, minéral ou organique, subissant des modifications de composition ou de structure, quand celui-ci est soumis à un régime en température, sous atmosphère contrôlée.

Le terme général d'analyse thermique désigne un ensemble de techniques qui permettent la mesure, en fonction de la température, de grandeurs caractéristiques d'une propriété physique quelconque d'un échantillon. Ces techniques présentent souvent un caractère dynamique. C'est-à-dire, que les mesures s'effectuent pendant l'échauffement ou le refroidissement progressif de l'échantillon, généralement placé dans une enceinte dont le programme de températures est contrôlé.

Elles sont aussi appliquées d'une manière statique, en régime isotherme ou isobare, pour réaliser les conditions les plus favorables à l'établissement de l'équilibre thermodynamique. La gamme de températures la plus couramment explorée s'étend depuis la température ordinaire jusqu'à 1000°C, mais certaines techniques font appel à

un domaine beaucoup plus large, allant des valeurs proches du zéro absolu jusqu'à 2400°C environ. En fait, seules les difficultés technologiques restreignent les limites d'utilisation. Les techniques thermogravimétriques sont adaptées à l'étude des variations de masse. Les mesures s'effectuent à l'aide de thermobalances, qui comportent trois parties fondamentales : la balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon; le four avec sa régulation de température; le dispositif d'enregistrement.

Toutes les expériences effectuées avec TGA ont été réalisées sous une atmosphère d'oxygène suivant le programme de température présenté au Tableau 4.5.

Nous signalons qu'il existe dans quelques courbes obtenues par TGA des pointes de baisse de température. Ces pointes de baisse sont dues à une défaillance de l'appareil TGA. Lorsque la température de combustion passe de 10°C/min à 20°C/min, il se produit une réaction endothermique. La température baisse dans l'appareil, puis elle reprend de nouveau la combustion d'une façon normale.

**Tableau 4.5 Conditions expérimentales pour les analyses thermogravimétriques**

<b>Paramètre</b>	<b>Valeur</b>
<b>Atmosphère</b>	Oxygène (O <sub>2</sub> )
<b>Programmation de température</b>	
<b>Papiers de base</b>	De 35 à 600°C à 10°C/min De 600 à 900°C à 20°C/min Isotherme à 900°C pendant 5 min.
<b>Papiers traités</b>	De 35 à 450°C à 20°C/min Isotherme à 450°C pendant 5 min. De 450 à 900°C à 10°C/min Isotherme à 900°C pendant 5 min.
<b>Dépôts / résidus</b>	De 35 à 900°C à 10°C/min Isotherme à 900°C pendant 5 min.
<b>Solution de mouillage tamponnée à pH 4,5</b>	De 35 à 900°C à 4°C/min Isotherme à 900°C pendant 15 min.
<b>Solution de mouillage non-tamponnée</b>	De 35 à 900°C à 4°C/min Isotherme à 900°C pendant 15 min.
<b>Solution tampon à pH 4,5</b>	De 35 à 900°C à 4°C/min Isotherme à 900°C pendant 15 min.
<b>Gomme arabique</b>	De 40 à 900°C à 10°C/min Isotherme à 900°C pendant 5 min.

<b>Éther éthylène glycol butyle et éther diéthylène glycol butyle</b>	De 35 à 200°C à 4°C/min
<b>Encres offset SC et LWC</b>	De 35°C à 900°C à 4°C/min Isotherme à 900°C pendant 15 min.

Un autre type d'analyse thermique a été utilisé dans notre recherche est la teneur en cendre dans LWC et SC. Chaque échantillon LWC, SCA et SCA+ traité avec la solution de mouillage et l'eau déminéralisée a été séché à l'air ambiant, puis mis dans des creusets. Au début, les creusets ont été placés dans une étuve à 105°C pendant 3 heures et demie, puis au four à la combustion 525°C et 900°C, pendant 12 heures dans chaque température. Nous avons fait la moyenne entre la mesure de 2 taux de cendre pour chaque échantillon. Nous sommes allés dans cette expérience jusqu'à 900°C pour avoir une idée sur la variation du carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

#### **4.3.3 Analyse spectroscopique infrarouge**

Une autre technique utilisée dans les analyses de dépôts est la spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (IRTF). L'appareil utilisé est de modèle Perkin Elmer System 2000 FT-IR. Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

#### **4.3.4 Analyse surfacique**

Nous avons mesuré l'angle de contact à l'aide de l'appareil FTA 4000 Microdrop Analyzer First Ten Ångströms. La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide/solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. La mesure de l'angle de contact d'une goutte permet de connaître précisément la mouillabilité d'une surface solide.

Les changements dans la composition élémentaire des surfaces de LWC et SC après l'interaction avec la solution de mouillage ont été analysés par spectroscopie à photoélectrons induits par rayons X (XPS). Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra (Kratos Analytical Ltd., Royaume-Uni), en utilisant une source monochromatique Al Ka de rayons X ( $\lambda = 1486,6$  eV) avec une puissance de 225 W, à un décollage d'angle  $90^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon. Les mesures sont réalisées sous vide poussé de  $10^{-9}$  torr, à température ambiante. La surface de l'échantillon sur une gamme d'énergie de liaison de 0-1300 eV ont été en moyenne de trois scans (en trois points différents) acquis à l'énergie passe de 160 eV et la résolution de 1 eV/step (lentille en mode hybride, ce qui assure au maximum la sensibilité). Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour la soustraction de fond (Shirley-type), d'intégration des pics, l'analyse chimique de montage et quantitative. C 1s (C-C) pic à 285 eV a été utilisé pour calibrer l'échelle de l'énergie de liaison. Les valeurs des énergies de liaison sont données à  $\pm 0,2$  eV.

L'aspect visuel des échantillons traités et non traités a été analysé avec un microscope électronique à balayage (MEB) de modèle Jeol JSM-5500.

La rugosité (à 980 kPa) et porosité (à 1960 kPa) PPS des échantillons LWC et SC ont également été mesurées par la méthode normalisée de l'ATPPC.

La topographie et la rugosité surfacique des échantillons LWC et SC ont été analysées avec un profilomètre de modèle Wyko NT1100.

L'échelle de la formation macroscopique des échantillons LWC et SC, les résultats sont donnés selon l'indice de formation Kaptra. Cet indice est basé sur la transmission de la lumière à travers la feuille. Un indice bas indique une meilleure formation.

#### **4.3.5 Analyse quantitative**

Nous avons déterminé la composition en métaux des dépôts des résidus de la solution de mouillage après l'interaction de la solution de mouillage avec LWC, SCA, et SCA+ par spectroscopie d'émission à couplage inductif (ICP-OES). L'appareil est de modèle



Perkin Elmer Optima 4300 DV. L'ICP-OES réalise des analyses de métaux et d'éléments traces.

#### 4.3.6 Caractérisation des résidus de la solution de mouillage

La densité des résidus de la solution de mouillage après chaque interaction avec LWC, SCA, et SCA+ a été déterminées par la méthode de pondération d'un volume de 50 mL du résidu de la solution de mouillage selon l'équation :

$$\rho = \frac{m}{V}, Kg/l \quad \text{Éq. 4.2}$$

$$\text{Où } \begin{cases} m = \text{Masse} \\ V = \text{Volume} \end{cases}$$

La viscosité des résidus de la solution de mouillage après l'interaction avec LWC, SCA et SCA+ a été mesurée avec un rhéomètre-viscosité de model StressTech. La mesure est comparable à la méthode de viscosité Brookfield. Pour chaque test de viscosité, le rhéomètre donne 10 mesures.

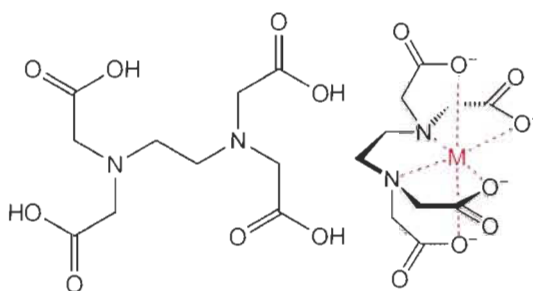
La masse d'eau déminéralisée absorbée par les échantillons LWC, SCA et SCA+ en utilisant le mouillage Cobb est présentée à une décimale comme g/m<sup>2</sup>, et elle est calculée suivant :

$$A = 100(x - y) \quad \text{Éq. 4.3}$$

$$\text{Où } \begin{cases} x = \text{Masse en g de l'échantillon avant le mouillage} \\ y = \text{Masse en g de l'échantillon après le mouillage} \\ A = \text{Quantité d'eau absorbée en g/m}^2 \end{cases}$$

Le dosage complexométrique EDTA des résidus obtenus dans la solution de mouillage a été utilisé pour déterminer les quantités de calcium qui ont été dissout après l'interaction de la solution de mouillage avec les échantillons LWC, SCA et SCA+.

L'EDTA, ou acide éthylène diamine tétracétique, est un acide diaminotétracarboxylique de formule  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ . L'EDTA comporte 6 sites basiques, 4 sites correspondant aux bases conjuguées (carboxylates) des fonctions carboxyliques et 2 sites correspondant aux fonctions amines (Figure 4.5). Sa principale caractéristique est son fort pouvoir chélatant (ou complexant) par lequel il forme des complexes métalliques très stables, ce qui en fait un poison. Dans les complexes, l'EDTA est lié aux cations métalliques sous la forme d'une de ses bases conjuguées.



**Figure 4.5** EDTA «Ethylenediaminetetraacetic acid» ou acide éthylène diamine tétracétique

## Références générales

- 1 [http://www.cpia-aci.ca/industry-information/index\\_e.php#industryprofile](http://www.cpia-aci.ca/industry-information/index_e.php#industryprofile) (Page consultée le 20 juillet 2010).
- 2 Smyth, S., **The Print and Production Manual**, 10<sup>th</sup> edition, Pira International Ltd, p. 310 (2005).
- 3 Aspler, J. S., Papriprint (2006), Lecture 01.
- 4 Mangin, P. J., Notes de Cours PNA-6019 Imprimabilité, Session Automne (2007), Université du Québec à Trois-Rivières.
- 5 <http://cerig.efpg.inpg.fr/Note/2007/depots-blanchets.htm> (Page consultée le 20 juillet 2010).
- 6 Bohan, M., **An Evaluation of Piling on Press**, Ink Maker, 84(6):21-24 (2006).
- 7 <http://www.epfl.ch/repro/conseils/print-evolution/> (Page consultée le 21 juillet 2010).
- 8 Kipphan, H., (Éditeur), **Handbook of Print Media**, Technologies and Production Methods, Springer, p. 209 (2001).
- 9 Kipphan, H., (Éditeur), **Handbook of Print Media**, Technologies and Production Methods, Springer, p. 207 (2001).
10. Romano Frank, Editor, **Pocket Pal**, 19<sup>e</sup> Edition, International Paper (2003), ISBN O-9772716-0-9.
11. Smyth, S., **The Print and Production Manual**, 10<sup>th</sup> edition, Pira International Ltd, p. 317 (2005).

- 
- 12 Ain, R., et Stevens S., **The Offset Printing of Alkaline Papers**, Associacao Brasileira Technica de Cellulose e Papel 2002. Rio de Janeiro, Brasil, pp. 1-11 (2002).
  - 13 Chapnerkar, V. D., **Trends in Fillers and Coating**, **Pulp Paper International**, 46(9):39-42 (2004).
  - 14 Aspler, J. S., **Papriprint** (2006) Lectures 7 and 8.
  - 15 Coco, C. E., et Cockerline, K. B., **Using the Prufbau Test to Predict Web Offset Ink Piling**, **TAPPI J.**, 71(12):71-78 (1988).
  - 16 Blom, B., Loel, P., et Blake, R., **Vanishing dots: Causes and Possible Cures for Non-Image Piling in Web Offset Printing**, Mead Corporation, 232 English Street, Chillicothe, OH 45601, 614-772-3689, TAGA Proc. (1996).
  - 17 Bohan, M., et Lind, J., **Quantification of piling**, Proc. 57<sup>th</sup> Annual Technical Conference, TAGA, Toronto ON, pp. 222-237 (2005).
  - 18 Gane, P.A., Ridgway, C., Burri, P., Arnold, M., Kagerer, K. H., Madden, B., Ristolainen M., et Purontaus, J., **Aquapiling: Coated Substrate-Related Influences on Reverse Piling from a One-Side Single Colour Image in Multicolour Offset Printing**, **Advances in Printing and Media Technology**, 34:31-48 (2007).
  - 19 Concannon, P. W., et Wilson, L. A., **A Method for Measuring Tack Build of Offset Printing Inks on Coated**, Proc. 44<sup>th</sup> Annual Technical Conference, TAGA, Vancouver BC, pp. 282-301 (1992).
  - 20 Gane, P. A. C., Seyler, E., et Swan, A., **Some Novel Aspects of Ink/Paper Interaction in Offset Printing**, Proc. 1994 International Printing and Graphic Arts Conference, Halifax, NS, TAPPI Press, Atlanta pp. (1994).

- 
- 21 Aloj, F., Trksak, R. M., et Mackewiez, V., **The Effect of Base Sheet Properties and Wet End Chemistry on Surface-Sized Paper**, Papermakers Conference, TAPPI (2001).
  - 22 Heaney, W. J., TAPPI Sizing Seminar, TAPPI Press, Atlanta, (1983).
  - 23 Ain, R. J., Catino, J. S., Stevens, S., et Wright, R., **Effects of Filler Pigment Type on the Offset Printability of Supercalendered Paper**, Pulp Paper Canada, 103(3):40-44 (2002).
  - 24 Ain, R. L., et Laleg, M., **Mill experiences with AT<sup>TM</sup> precipitated calcium carbonate (PCC) in papers containing mechanical pulp**, Pulp Paper Canada, 98(12):172-176 (1997).
  - 25 Burri, P., Bluvol, G., et Gane, P. A. C., **Optimising Ink Setting Properties On Double Coated Woodfree Papers**, Coating and Graphic Arts Conference and Exhibit Baltimore, MO, United States, May 16-19, (2004).
  - 26 Rousu, S. M., Gane, P. A. C., Spielmann, D. C., et Eklund, D., **Separation of Offset Ink Components during Absorption into Pigment Coating Structures**, Nordic Pulp Paper Res. J., 15(5):527-535 (2000).
  - 27 Rousu, S. M., Gane, P. A. C., Spielmann, D. C., et Eklund, D., **Differential Absorption of Offset Ink Components on Coated Paper**, Proc. International Printing and Graphic Arts Conference, Savannah, GA, TAPPI Press, Atlanta, pp. 55-70 (2000).
  - 28 Rousu, S. M., Gane, P. A. C., et Eklund, D., **Influence of Coating Pigment Chemistry and Morphology on the Chromatography Separation of Offset Ink Constituents**, Twelfth Fundamental Research Symposium, Oxford, U. K., pp. 1115-1148 (2001).

- 
- 29 Rousu, S. M., Lindström, M., Gane, P. A. C., Wirth, T., Pfau, A., et Eklund, D., **Influence of Latex-Oil Interaction on Offset Ink Setting and Ink Oil Distribution in Coated Paper**, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Printing and Graphic Arts Conference, Bordeaux Lac, France, pp. 1-3 Oct. (2002).
- 30 Rousu, S. M., Gane, P. A. C., et Eklund, D., **Distribution of Offset Ink Constituents in Paper Coating and Implications for Print Quality**, Tappi Advanced Coating Fundamentals Symposium, Chicago IL, May 8-10, Proc. in Electronic Form, TAPPI Press, Atlanta (2003).
- 31 Ridway, C. J., et Gane, P. A. C., **Ink-Coating Adhesion: Effects of Pore Size and Pigment Chemistry**, PITA Coating Conference Proceedings, pp. 61-68 (2003).
- 32 Gane, P. A. C., Schoelkopf, J., Spielmann, D. C., Matthews, G. P., et Ridway, C. J., **Fluid Transport into Porous Coating Structures: Some Novel Findings**, TAPPI J., 83(5):77-78 (2000).
- 33 Schoelkopf, J., Gane, P. A. C., Ridway, C. J., et Matthews, G. P., **Influence of Inertia on Liquid Absorption into Paper Coating Structures**, Nordic pulp and Paper Research Journal, 15(5):422-430 (2000).
- 34 Gane, P. A. C., Schoelkopf, J., et Matthews, G. P., **Coating Imbibition Rate Studies of Offset Inks. A Novel Determination of Ink-on-Paper Viscosity and Solids Concentration Using the Ink Tack Force-Time Integral**, Tappi International Printing and Graphic Arts Conferences, Savannah, GA, TAPPI Press, Atlanta, pp. 71-88 (2000).
- 35 Schoelkopf, J., Ridway, C. J., Gane, P. A. C., Matthews, G. P., et Spielmann, D. C., **Measurement and Network Modelling of Liquid Permeation into**

- 
- Compacted Mineral Blocks**, J. of Colloid and Interface Science, 227:119-131 (2000).
- 36 Ridway, C. J., Schoelkopf, J., Matthews, G. P., Gane, P. A. C., et James, P. W., **The Effect of Void Geometry and Contact Angle on The Absorption of Liquids into Porous Calcium Carbonate Structures**, J. of Colloid and Interface Science, 239:417-431 (2001).
- 37 Ridway, C. J., Gane, P. A. C., et Schoelkopf, J., **Effect of Capillary Element Aspect Ratio on the Dynamic Imbibition in Porous Networks**, J. of Colloid and Interface Science, 252:373-382 (2002).
- 38 Ridway, C. J. et Gane, P. A. C., **Dynamic Absorption into Simulated Porous Structures**, Colloid and Surfaces, A: Physiochem. And Eng. Asp., 206(1-3):217-239 (2002).
- 39 Schoelkopf, J., Gane, P. A. C., Ridway, C. J., et Matthews, G. P., **Practical Observation of Deviation from Lucas-Washburn Scaling in Porous Media, Colloid and Surfaces, A, Pysiochem. And Eng. Asp.**, 206(1-3):445-454 (2002).
- 40 Schoelkopf, J., Gane, P. A. C., Ridway, C. J., Spielmann, d. C., et Matthews, G. P., **Rate of Vehicle Removal from Offset Inks: A Gravimetric Determination of the Imbibition Behaviour of Pigmented Coating Structures**, TAPPI 2001 Advanced Coating Fundamentals Symposium proceedings, San Diego, CA, TAPPI Press, Atlanta, pp. 1-18 (2001).
- 41 Schoelkopf, J., Gane, P. A. C., et Ridway, C. J., **Pigment Coating Permeability: Measurement and Correlation with Wetting Front Penetration**, Tappi Advanced Coating Fundamentals Symposium, Chicago, IL May 8-10, Proceedings in Electronic Format, TAPPI Press, Atlanta (2003).

- 
- 42 Preston, J. S., Parsons, J., Nutbeem, C., et Husband, J. C., **Ink Gloss Development Mechanisms after Printing – part 2**, Tappi Advanced Coating Fundamentals Symposium, Chicago, IL May 8-10, Proceedings in Electronic Format, TAPPI Press, Atlanta (2003).
- 43 Coca, C. E., TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, pp. 118 (1983).
- 44 Tåg, C.-M., Pykonen, M., Rosenholm, J. B., et Backfolk, K., **Wettability of Model Fountain Solutions and Their Influence on Offset Paper Properties**, Journal of Colloid and Interface Science, 330:428-436 (2009).
- 45 Shepherd, I., Xiao, H., **The Role of Surfactants as Rewetting agents in Enhancing Paper Absorbency**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 157(1-3):235-244 (1999).
- 46 Ain, R., Catino, J., Fan, J., Stevens, et Wright, R., **Effects of Filler Pigment Type on the Offset Printability of Supercalendered Paper**, Pulp and Paper Canada, 103(3):40-44.
- 47 Daly, D. A., **How Paper Rolls on a Winder Generate Vibration and Bouncing**, Paper Trade J. 48-51 December 11 (1967).
- 48 Preston, J. S., Elton, N. J., Legrix, A., Nutbeem, C., et Husband, J. C., **The Role of Pore Density in the Setting of Offset Printing Ink on Coated Paper**, TAPPI J., 1(5):3-5 (2002).
- 49 Lepoutre, P., DeGrace, J., et Mangin, P., **Printability of Coated Papers-Influence of Coating Absorbency**, TAPPI J., 62(5):33-36 (1979).
- 50 Watanabe, J., Kohara, Y., et Takahashi, S., **Effects of Clay Properties on Paper Coating Structure**, TAPPI J., 63(1):43-46 (1980).



- 
- 51 Ain, R. et Wakeman, G., **Impact of Ink Properties on Downstream Piling**, Pulp and Paper Canada, 106(12):T255-257 (2005).
- 52 Ain, R., Stevens S., **Offset Printing with Wood Containing, Filled, Alkaline Supercalendered Paper**, International Printing and Graphic Arts Conference, Bordeaux, France, pp. 1-16 (2002) B.
- 53 Sheist, I., Handbook of Adhesives, 2<sup>nd</sup> edn., Van Nostrand Reinhold, p. 77 (1977).
- 54 Bassemir, R. W., Sun Chemical, Personal Communication.
- 55 Orchard, S. E., J., **On Surface Levelling in Viscous Liquids and Gels**, Appl. Sci. Res. A 11: 451 (1962).
- 56 Passoja. S., Mattila, U., et Sneek, A., **Mechanism of Non-Image Area Accumulation In Heatset Web Offset**, International Research Conference of IARIGAI, pp. 1-8, Grenoble, France (2007).
- 57 Kipphan, H., Handbook of Print Media – Technologies and Production Methods, Springer-Verlag, Berlin, (2001).
- 58 Åslund, P., Licentiate thesis, Royal Institute of Technology, Department of Fiber and Polymer Technology, Stockholm, (2004).
- 59 Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K., et Kronberg, B., **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**, Wiley, New York, (1998).
- 60 Wenzel, R. N., **Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water**, Ind. Eng. Chem. 28:988-994 (1936).
- 61 Shibuichi, S., Onda, T., Satoh, N., et Tsujii K., **Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure**, J. Phys. Chem. 100(50):19512-19517 (1996).

- 
- 62 Bico, J., Marzolin, C., Quere, D., **Pearl Drops**, *Europhys. Lett.* 47(2):220-226 (1999).
- 63 Taniguchi, M., et Belfort, G., **Correcting for Surface Roughness: Advancing and Reciding Contact Angles**, *Langmuir* 18:6465-6467 (2002).
- 64 Alam, P., Toivakka, M., Backfolk, K., et Sirviö, P., **Impact Spreading and Absorption of Newtonian Droplets on Topographically Irregular Porous Materials**, *Chem. Eng. Sci.* 62:3142-3158 (2007).
- 65 Tåg, C.-M., Järn M., Granqvist, B., Järnström, J., Peltonen, J., et Rosenholm, J. B., **Influence of Topography and Surface Chemistry on the Wetting of Coated Offset Papers**, *Holz-Forschung* 61(5):516-522 (2007).
- 66 Tåg, C.-M., Rosenholm, J. B., et Backfolk, K., in: 6<sup>th</sup> Int. Conf. Imaging Science and Hardcopy, Zhanjiang, China, pp. 222-225 (2008).
- 67 Briggs, D., in: Briggs, D., M. P. Seah (Eds), Practical Surface Analysis: Ion and 7 Neutral Spectroscopy, Vol. 2. Second Ed., Wiley, Chichester, pp. 367-423 (78651992).
- 68 Zimmerman, P. A., Hercules, D. M., Rulle, H., Zehnpfenning, J., et Benninghoven, A., **Direct Analysis of Coated and Contaminated Paper Using Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry**, *TAPPI J.* 78(2):180-186 (1995).
- 69 Aspler, J. S., et Manfred, A., **Fountain Solution Effects on Linting and Piling Using the GFL Fluff Tester**, *International Printing and Graphic Arts Conference Proceedings*, TAPPI Press, Atlanta, September (2006).
- 70 Chami Khazraji, A., Bélanger, S., Mangin, P. J., et Brouillette, F., **Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography**,

- 
- 61<sup>st</sup> Annual Technical Conference, TAGA, New Orleans, Louisiana, USA, pp. 234-244 (2009), ISBN 978-1-935185-00-0.
- 71 Braun, F. E., **Studies of Offset inks – The Effect of Pigments on the Formation of Emulsions**, American Ink Maker, 63(2):26-48 (1985).
- 72 Fetzko, J. M., et Walker, W. C., TAGA Proceedings, TAGA, Rochester, N.Y., pp. 139 (1955).
- 73 Paperi, Ja, Puu, **New Surface Chemical Treatment Technology for Improvement of SC Paper Heatset Printing Performance**, Paper and Timber, 89(2) (2007).
- 74 Plowman, N., **Facts about Fountain Solution**, Graphic Arts Monthly the Magazine of the Printing Industry, 62(2):120-121 (1990).
- 75 Dalphond, J., **A Critical Review of the Main Variables in Offset Printing: Effects on Print Quality, Measurement and Control**, Published by the Pulp and Paper Technical Association of Canada, QC, Canada, January (1999), ISBN 1-896742-42-4.
- 76 Brouillette, F., **Predicting the Relative Efficiency of Lint Control Strategies on Supercalendered Papers: Effect of Testing Conditions**, pré tirés de 2006 Tappi International Printing and Graphic Arts Conference, Cincinnati OH, USA (2006) [CRSNG – RDC].
- 77 <http://www.worldoftest.com/cobbtester.htm> (Page consultée le 20 juillet 2010)

## Chapitre 5 - Liste des communications

### 5.1 Revues avec comité de lecture

1. **Chami Khazraji, A., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Physicochemical Study of Factors Inducing Piling in Heatset Offset Lithography–Characterization of Sheets Treated with Fountain Solutions**, soumis à Pulp and Paper Canada (2010), prétirés 96<sup>e</sup> Congrès Annuel de l'ATPPC, Montréal QC, pp. 115-120 (2010).
2. **Chami Khazraji, A., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Dissolution of Detrimental Material from SC and LWC Sheets by Heatset Offset Fountain Solutions**, Soumis à Tappi J. (2010), TAPPI PaperCon 2010, Atlanta GA, 1<sup>er</sup> au 4 mai (2010).
3. **Chami Khazraji, A., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Characterization of Interactions between Paper, Fountain Solution, Ink and Blanket**, à soumettre.
4. **Chami Khazraji, A., Bélanger, S., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography**, Proc. 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the Technical Association of the Graphic Arts, New-Orleans LA, pp. 234-244 (2009), ISBN 978-1-935185-00-0.

### 5.2 Conférences avec prétirés

1. **Chami Khazraji, A., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Dissolution of Detrimental Material from SC and LWC Sheets by Heatset Offset Fountain Solutions**, prétirés TAPPI PaperCon 2010, Atlanta GA, 1<sup>er</sup> au 4 mai (2010) (poster session).
2. **Chami Khazraji, A., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Physicochemical Study of Factors Inducing Piling in Heatset Offset Lithography–Characterization of Sheets Treated with Fountain Solutions**, prétirés 96<sup>e</sup> Congrès Annuel de l'ATPPC, Montréal QC, pp. 115-120 (2010).

3. **Chami Khazraji, A., Bélanger, S., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography,** Proc. 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the Technical Association of the Graphic Arts, in press (2009).

### 5.3 Conférences

1. **Chami Khazraji, A., Brouillette, F., et Mangin P. J, Dissolution of Detrimental Material from SC and LWC Sheets by Heatset Offset Fountain Solutions,** Concours d'affiches scientifiques, UQTR, 29-30 mars (2011).
  - **Deuxième prix du Comité de programmes de cycles supérieurs en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques (doctorat)**
2. **Chami Khazraji, A., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Physicochemical Study of Factors Inducing Piling in Heatset Offset Lithography–Characterization of Paper-Fountain Solution-Ink-Blanket interactions,** Concours d'affiches scientifiques, UQTR, 16 mars (2010).
  - **Premier prix du Comité de programmes de cycles supérieurs en sciences des pâtes et papiers (doctorat)**
3. **Chami Khazraji, A., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Effect of Fountain Solution pH on the Release of Detrimental Material from SC and LWC Sheets,** Pittcon 2010, Orlando FL, 28 février au 5 mars (2010).
4. **Chami Khazraji, A., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Étude physicochimique des facteurs induisant le plaquage en lithographie offset,** 77<sup>e</sup> Congrès de l'ACFAS, Ottawa ON, 11-15 mai 2009.
5. **Chami Khazraji A., Mangin, P. J., et Brouillette, F., Physicochemical Study of Factors Inducing Piling in Heatset Offset Lithography,** Concours d'affiches scientifiques, UQTR, 31 mars (2009).

- **Premier prix du Comité de programmes de cycles supérieurs en sciences des pâtes et papiers (doctorat)**

6. Bélanger S., **Chami Khazraji A.**, Mangin, P. J., and Brouillette, F., **Determination of the Contribution of Calcium Ions from Magenta Pigment to the Piling Process in Web Offset Printing**, Pittcon 2009, Chicago IL, 8-13 mars (2009), ISBN 978-1-935185-00-0.

7. **Chami Khazraji, A.**, Brouillette, F., and Mangin, P. J., **Physicochemical Study of Factors Inducing Piling in Heatset Offset Lithography**, Séance affiches PAPIER, 95<sup>e</sup> Congrès Annuel de l'ATPPC, Montréal QC, 3-5 février (2009).

- **Alkis Karnis Memorial Prize (2nd) Canadian Pulp and Paper Network for Innovation in Education and Research (PAPIER).**

8. **Chami Khazraji A.**, Mangin, P. J., et Brouillette, F., **Étude des Facteurs Physicochimiques Induisant le Plaquage en Lithographie Offset Partie I : Étude de l'interaction entre le papier et la solution de mouillage**, Concours d'affiches scientifiques, UQTR, 31 mars au 1<sup>er</sup> avril (2008).

- **Troisième prix du Comité de programmes de cycles supérieurs en sciences des pâtes et papiers (doctorat)**

## Chapitre 6 - Publications

Le centre de gravité de notre recherche dans la présente thèse a été le plaquage. Ce phénomène affecte énormément le procédé d'impression offset en inquiétant beaucoup les imprimeurs. Le plaquage a des origines complexes et variées puisqu'il provient de plusieurs facteurs qui interagissent simultanément entre eux. Ce qui rend la tâche un peu difficile pour résoudre facilement ce problème.

Pour une meilleure compréhension du plaquage et, après avoir étudié la littérature, nous avons travaillé avec des facteurs influents qui sont la solution de mouillage, le papier, l'encre et le blanchet.

Après avoir atteint notre objectif général, dans lesquels nous avons été capable de démontrer l'implication de quatre facteurs. La présentation des résultats du projet de recherche sont repartis en quatre parties suivant l'intérêt et l'importance de chaque interaction entre ces facteurs influents. Dans cette optique, l'ensemble de nos résultats est présenté sous forme de quatre articles. Les résultats reflètent énormément l'image de notre objectif planifié au début du projet de recherche.

- Nous avons commencé par la caractérisation des interactions entre la solution de mouillage et les papiers LWC et SC (article 1).
- Ensuite, nous avons recueilli LWC, SC et les résidus de la solution de mouillage après les interactions pour les analyses (article 2).
- Puis, nous avons impliqué l'encre et le blanchet dans les interactions avec LWC, SC et la solution de mouillage (article 3).
- Enfin, nous avons étudié la contribution du pigment magenta dans la libération des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  (article 4).

## **6.1 Physicochemical Study of Factors Inducing the Piling in Heatset Offset Lithography - Characterization of Sheets Treated with fountain solutions**

**A. Chami Khazraji, P. J. Mangin and F. Brouillette, Physicochemical Study of Factors Inducing Piling in Heatset Offset Lithography—Characterization of Sheets Treated with Fountain Solutions**, pré tirés 96<sup>e</sup> Congrès annuel de l'ATPPC, Montréal QC, pp. 115-120 (2010).



## PHYSICOCHEMICAL STUDY OF FACTORS INDUCING THE PILING IN HEATSET OFFSET LITHOGRAPHY – CHARACTERISATION OF SHEETS TREATED WITH FOUNTAIN SOLUTIONS

Ali Chami Khazraji<sup>1</sup>, Patrice J. Mangin<sup>2</sup>, François Brouillette<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ciba Industrial Chair on Paper Chemicals

<sup>2</sup>Professor

Centre intégré en pâtes et papiers (CIPP)

Université du Québec à Trois-Rivières

C.P. 500

Trois-Rivières, QC Canada

G9A 5H7

### ABSTRACT

Piling is a phenomenon that affects the quality of printing in offset lithography. It leads to the accumulation of waste ink, chemical materials or paper on blankets, an important element of the offset process. The factors behind this phenomenon are varied and complex as they may come from several sources. The objective of this first part of our study on piling consisted in investigating changes in the structure and the chemical composition of sheet surfaces initiated by paper-fountain solution interactions and the impact of these changes on the formation of piling. Results show that PCC was mostly removed from SC and LWC papers during paper-fountain solution interaction. Roughness and porosity were significantly increased. Vertical deviations and irregularities appeared on the sheets. Roughness and porosity can leave loosely held material that could be detached from the surface by the high ink tack during printing. In the case of the LWC, which was made with kaolin and a base sheet containing calcium carbonate, the latter could be dissolved and leaked out of the sheet. Despite kaolin is not as sensitive to pH as calcium carbonate, surfactants present in the fountain solution can promote the detachment of kaolin particles from the surface of LWC. Consequently, larger size holes appeared on the surface of the sheet.

## INTRODUCTION

Piling is a harmful phenomenon that occurs during printing in offset lithography. In this process, the inked image that appears on the plate does not print directly onto paper, but is first transferred onto a rubber blanket and then transferred to the paper sheet [1]. Ink and fountain solution are transferred from the blanket to the paper in a very short time ( $\sim 1$  ms).

Piling, which is characterised by an accumulation of waste ink, chemical materials or paper components on blankets, undermines the quality of printing in offset lithography and has an impact on productivity. Factors behind this problem are varied and complex because they may originate from several sources: inks, fountain solutions, paper, blankets, plates, and printing conditions [2]. There are three main types of piling which can be characterised by their position on the blanket: image, non-image and downstream piling [3]. Based on a review of the literature, we have been able to identify three potential causes for piling:

- Dissolution of detrimental material from the sheet, in particular calcium ions and fatty acids;
- Excessive evaporation or absorption of the ink vehicle in the sheet;
- Excessive absorption of the fountain solution in the sheet.

Analysis of the piled material on the blanket reveals that it is typically composed of ink components, paper coating components, and fillers. Calcium carbonate filler is known to be responsible for many printing problems [4]. There are three principal sources of calcium ions in offset lithographic printing process:

- Precipitated calcium carbonate (PCC);
- Natural water hardness;

- The magenta pigment, Lithol Rubin, an organic pigment that contains an exchangeable calcium ion that can be released under certain physico-chemical conditions [5].

The lithographic offset printing process requires that paper accepts both oil-based ink and water-based fountain solution. Interactions between paper, fountain solutions and inks depend basically on molecular interactions between different components in the paper, fountain solutions and inks. These components include non-ionic surfactants as well as fillers in the paper, especially, precipitated calcium carbonate (PCC), and components in the ink. We believe that a rigorous evaluation of the contribution of each factor individually will help identify the main causes of piling.

This study is the first part of a systematic study on piling. Our objectives are to put light on piling phenomenon by doing a physico-chemical analysis of interactions between the key parameters paper, fountain solution, ink and blanket. This work consists in studying the paper treated with the fountain solution. In the other parts, we have studied the composition of the material dissolved by the fountain solution following its interaction with the paper. Then, in a parallel study, we have determined the contribution of the magenta pigment to the total amount of calcium ions released during the printing process [6].

## **EXPERIMENTAL**

In this first part of our work on piling, interactions between typical heatset-offset paper grades (SCA, SCA+, and LWC) and buffered fountain solutions were studied. Paper samples were collected at a local commercial printer to conduct this study. They were stored at 43% relative humidity for several hours before they were used for experiments. Properties of each paper sample are given in Table I.

The fountain solution is usually an acidic environment. Its pH is buffered between 4 and 5 [7]. We have produced our own fountain solution because it is extremely difficult to obtain precise information about the composition of commercial formulations. The fountain solution used in this study was made of 80% deionised (DI) water (solvent), 8%

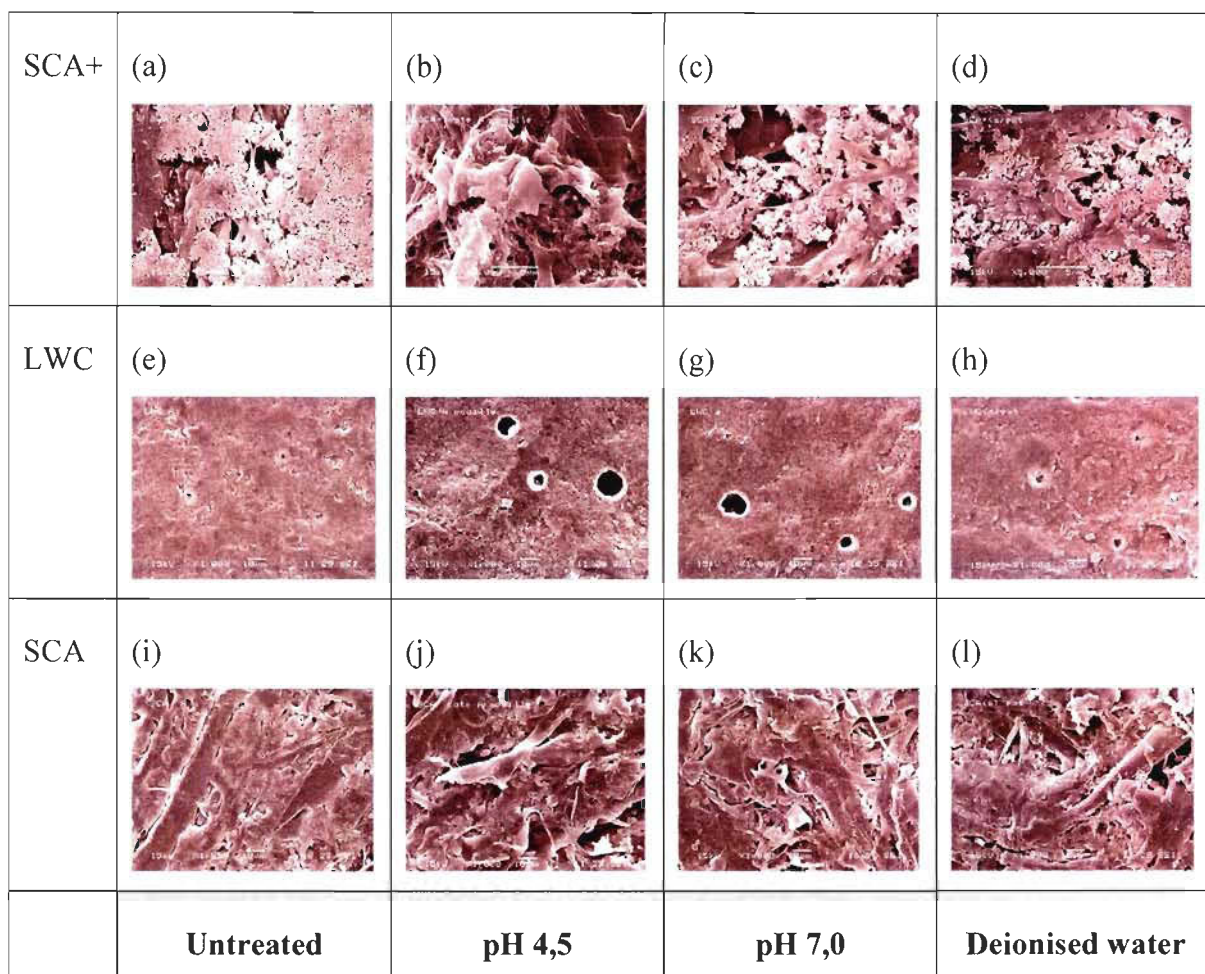
ethylene glycol butyl ether (co-solvent, to help speed wetting), 8% diethylene glycol butyl ether (wetting agent, to prevent premature drying on plate, and to reduce linting and dusting), and 4% gum Arabic [8] (powder from acacia tree in order to prevent tartar and plate build-up). A citrate buffer solution was used to adjust the pH. Acidic (pH = 4,5) in order to reduce the drying of inks and the acidity helps improving gum Arabic efficiency) and neutral (pH = 7,0) fountain solutions were made by mixing 20% of citrate buffer solution and 80% of fountain solution (without buffer). The total solids content of the final solution was around 8%.

A Cobb device was used to measure the interactions between the paper sheet and fountain solution for short periods of time (less than 10s) at room temperature. Since web offset presses usually contain four ink stations following the sequences black, cyan, magenta, and yellow, we have simulated this path by taking samples at 3, 6, 9 and 12 seconds. These times corresponded the arrival of the paper to the second, third and fourth printing units. A 100 mL volume of buffered fountain solution, or DI water for blank runs, was applied to a 100 cm<sup>2</sup> surface of each tested sheet. After a specific contact time, treated sheet and dissolved material were collected for analysis. The treated sheet was pressed 2 times between blotters with a 10-kg metal roll to remove any excess liquid.

**TABLE I. Properties of paper samples**

<b>Paper grades</b>		<b>SCA</b>	<b>SCA+</b>	<b>LWC</b>
Basis weight	g/m <sup>2</sup>	51,9	53,7	59,8
Ash	900°C, %	22,5	15,9	27,5
Porosity	ml/min	17,80	65,80	2,20
Roughness	µm	1,23	1,46	1,51
Formation index		31	60	38
Brightness	% ISO	60,05	69,58	68,32
Opacity	%	92,71	95,76	93,90

Changes in surface elemental composition (Kratos Axis Ultra XPS), topography and roughness (Wyko NT1100 profilometer) and visual appearance (Jeol JSM-5500 scanning electron microscope) were analysed on treated and untreated sheets. Sheet roughness (at 980 kPa) and porosity (at 1960 kPa) were also measured by the PPS method (Labtech PPS Analyser).



**Fig. 1.** SEM images of the top side of SCA+, LWC and SCA sheets after a 9s contact with fountain solutions or DI water.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Changes in the surface state of sheets after contact with fountain solutions

The aim of this experiment was to investigate the change in paper surface properties as a result of model fountain solution application. After application of buffered fountain solutions, substantial changes in the topography were detected by optical profiling system, and changes were observed in the surface chemical composition giving an increase in the wetting by the disperse liquid. As noted in a previous study [9], Atomic force Microscope (AFM) measurements revealed a topographical change when a fountain solution containing surfactants was applied to the paper. In the same study, high amplitude AFM topography and phase image of the paper with adsorbed surfactant are

presented [9]. The SCA+ sample was filled with scalenohedral PCC which was distributed between the fibres and on the surface of the sheet. SEM images clearly show that the PCC is distributed between the fibres in the untreated sheet (Fig. 1-a). After interaction with the buffered acid fountain solution, the SEM image of the treated sheet shows that the PCC has been completely dissolved from the surface (Fig. 1-b). When a neutral fountain solution was used, PCC removal was less important (Fig. 1-c). As expected, the PCC is readily soluble in an acidic environment [10], so the acidic fountain solution dissolved the PCC from the SCA+ sheet under acid attack. The PCC removal was more important on the top side of the sheet, where the fountain solution was applied, than on the bottom side. Since the fountain solution is mostly composed of DI water, we have studied the interaction between DI water and the SCA+ sheet. We found that the surface of the sheet treated with DI water was very similar to that of the sheet treated with the 7,0 fountain solution (Fig. 1-d). DI water pH measured for LWC and SC interactions with DI water was 6,031.

The LWC was made of a coating layer containing kaolin (no calcium carbonate), and a base sheet containing PCC. When the fountain solution was put in contact with the LWC sheet, it penetrated into the small pores of the surface and was able to reach the PCC in the base sheet. The calcium ions could be leaked out of the sheet. On the surface of the untreated LWC sheet, we see some small holes on the coating layer (Fig. 1-e). When LWC interacted either with acidic or neutral fountain solution, we found that the size of these holes seemed to increase (Fig. 1-f and Fig. 1-g). Based on these results, we were not able to confirm that the size distribution of these holes was really affected by the interaction with fountain solutions. However, when LWC was treated with DI water, only small holes were still present on the surface (Fig. 1-h). Since the kaolin particles in the coating layer are not sensitive to an acidic pH, the increased size holes could have been caused by a weakening of the sheet structure around the holes due to the surfactants present in the fountain solution.

The SCA sheet was filled with kaolin clay and Ground Calcium Carbonate (GCC) or natural calcium carbonate. Kaolin and GCC are evenly distributed in the fibre network.

On the untreated sheet, the kaolin and GCC particles are densely packed (Fig. 1-i), while in the case of sheets treated either with the acidic (Fig. 1-j) or neutral (Fig. 1-k) fountain solution or DI water (Fig. 1-l), the distribution of the filler seemed to be more dispersed. As it was the case for the LWC sheet, the surfactants present in the fountain solution could promote the detachment of kaolin particles from the sheet and the acidic fountain solution could dissolve some of the GCC from the sheet.

### **Effect of fountain solution on the release of calcium from sheets surface**

According to wide scan survey spectra for all elements, the surface of SCA+ and LWC samples contained calcium carbonate. When these sheets were reacted with the acidic fountain solution, XPS gross analyses showed the disappearance of calcium from both sheet surfaces. However, when the neutral fountain solution was applied, calcium removal was less important (Fig. 2). Atomic percentages of calcium on the SCA+ surface have been decreased by 90% with the acidic fountain solution and by 43% with the neutral fountain solution. Hence, the dissolved calcium ions will cause many problems on the press, including conductivity increases (potentially harmful to the ink/water balance) and precipitation of insoluble calcium salts (e.g. calcium citrate) by reacting with fountain solution compounds. Moreover, a fountain solution with a pH above 6,5 or almost neutral (where calcium carbonate solubility is minimal) will still remove a considerable amount of calcium carbonate (Fig. 2) [11]. Splitting of SCA+ and LWC with DI water on a Beloit Sheet Splitter showed that the distribution of calcium carbonate is not homogenous in these papers (Fig. 3). Unfortunately, it was impossible to split the sheets with fountain solutions. In these cases, measurements were only taken on the top and bottom sides of the sheet samples. Supercalendered and coated papers containing high levels of PCC filler can be prone to excessive blanket deposition in heatset printing. This deposition can take the form of filler picking and building on the black print station blanket, or downstream piling where the ink deposits on the yellow/magenta print station blankets. When applying the acidic fountain solution on top side of the SCA+ sheet, we found that the loss of PCC from the bottom side of the sheet was not the same as on the top side of the same sample (Fig. 2). The fountain solution

pH had a more important effect on the PCC that was on the top side than on the bottom side of the sheet samples. The distribution of PCC filler in the SCA+ and LWC sheets was not uniform on the top side, inside the sheet and on the bottom side (Fig. 4 and Fig. 5). In the case of LWC sheet, when both buffered fountain solutions (both acid and neutral) were applied on the top side of the sheet, PCC has completely disappeared from the top and the bottom sides of this sheet (Fig. 4). However in the case of SCA+, acidic fountain solution has much more dissolved of PCC than neutral fountain solution. We have to note that the fountain solution pH has an effect more on the top side than the bottom side of SCA+ sheet (Fig. 5).

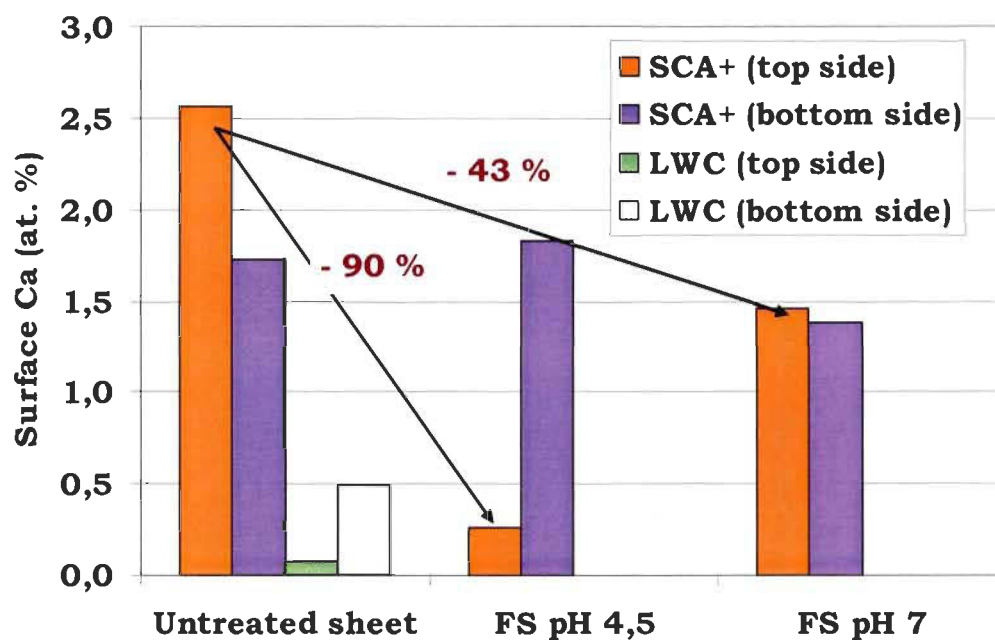


Fig. 2. Effect of fountain solutions on the amount of calcium on sheet surfaces.



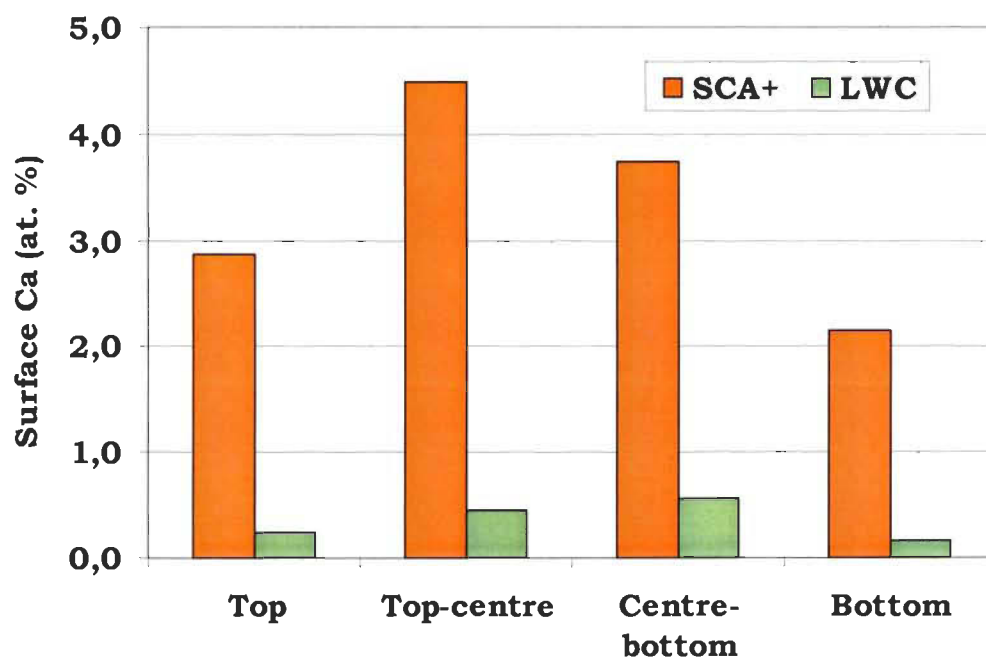


Fig. 3. Distribution of calcium in the sheet using the splitting method with DI water and XPS analysis.

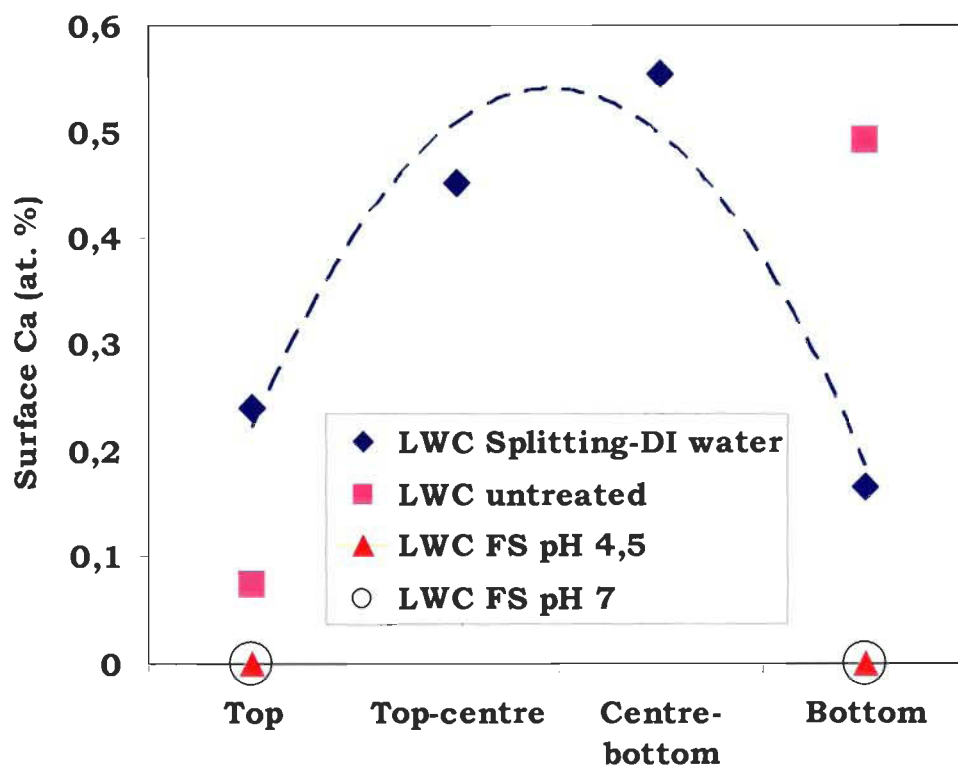
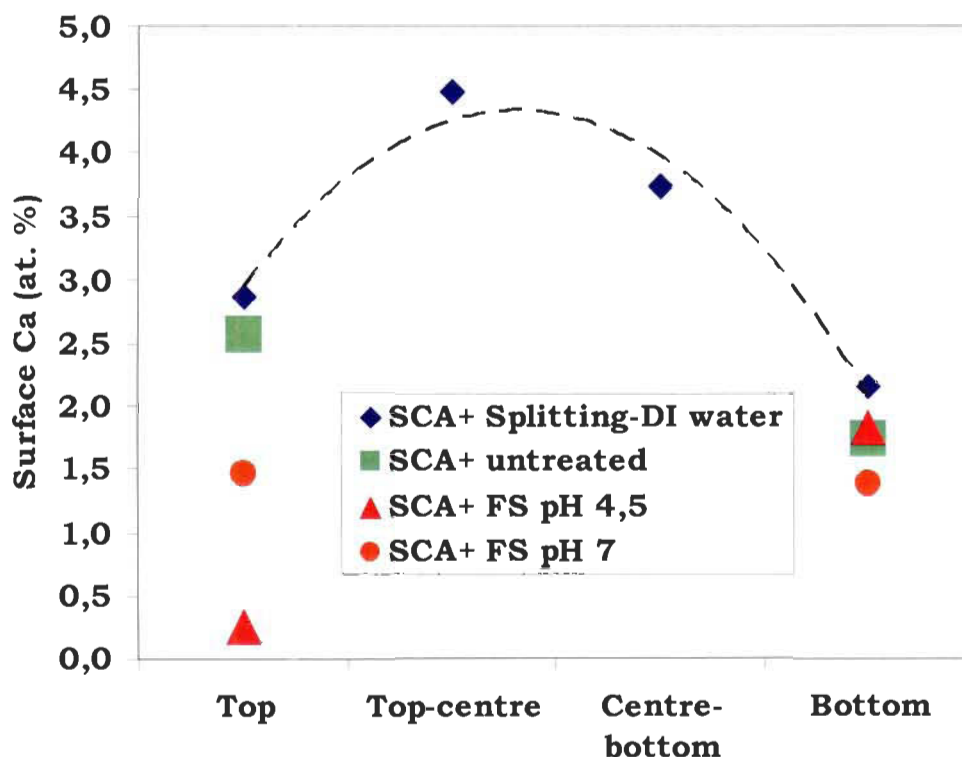


Fig. 4. Z-direction distribution of Ca in the LWC sheet.



**Fig. 5. Z-direction distribution of Ca in the SCA+ sheet.**

In the case of the SCA+ sheet, the dissolution of PCC was much more important on the top side than on the bottom side (PCC content was almost unchanged on the bottom side). With the neutral fountain solution, we found that the dissolution of PCC was less important than with the acidic fountain solution (Fig. 5). Nevertheless, the buffered fountain solution with a pH surrounding the neutral still removed a considerable amount of calcium carbonate from PCC-filled SCA+ and coated layers paper LWC [11].

### **PPS roughness and porosity study**

When fountain solutions were applied to the paper samples, the structure of their surfaces was changed. These changes were quantified by measuring the roughness and the porosity of the sheets (Fig. 6 and Fig. 7). PPS roughness is a good measure of the texture of a surface that will play an important role in determining how a real object will interact with its environment, especially in offset lithography. The more the surface becomes rough; the more the friction coefficient becomes higher.

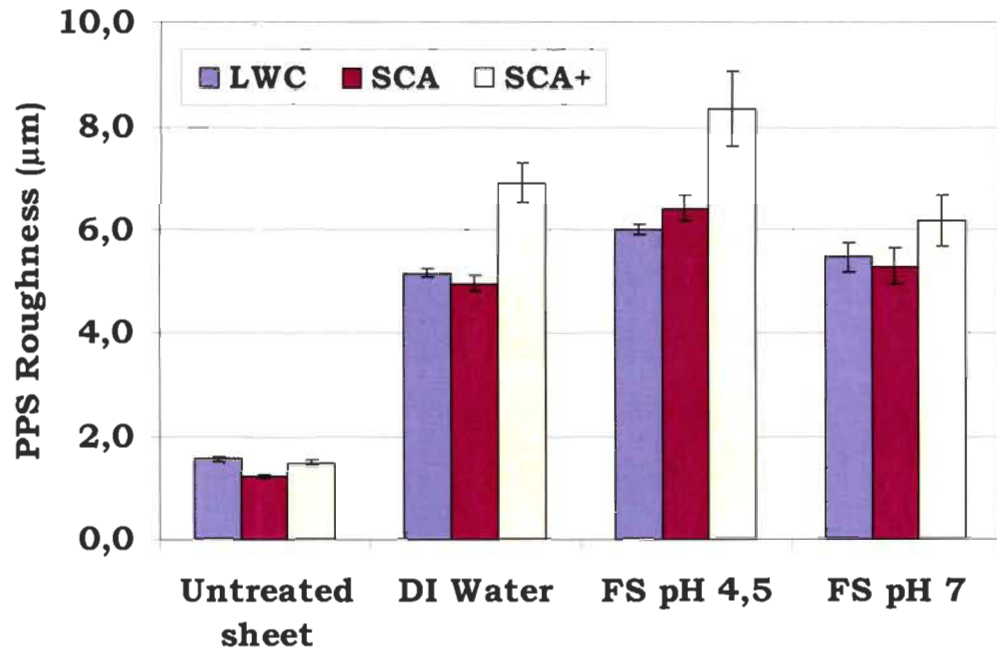


Fig. 6. Effect of fountain solution treatment on surface roughness (top side).

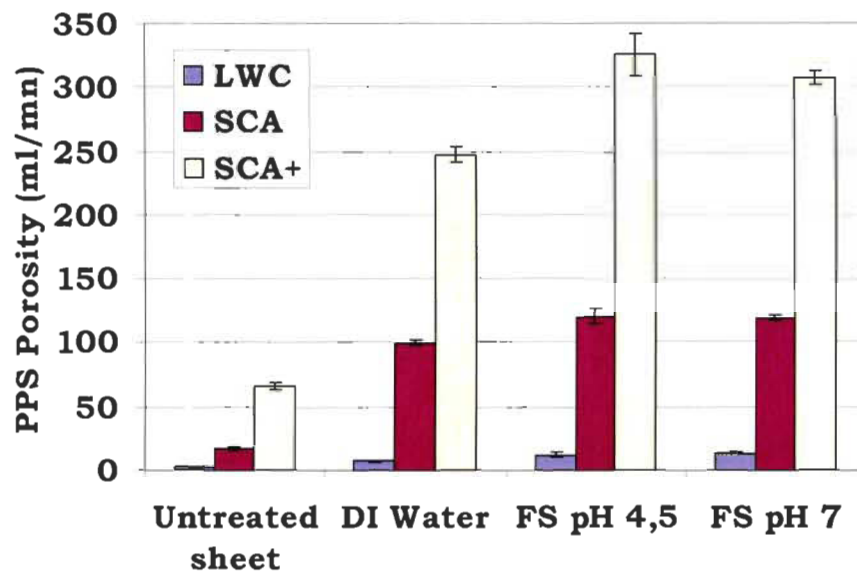


Fig. 7. Effect of fountain solution treatment on porosity (top side).

PPS roughness is usually undesirable. It is difficult and expensive to control. However, PPS roughness is often a good predictor of the performance of a mechanical component. Irregularities on the sheet surface may form nucleation sites for cracks. Irregularities are related to the impression of weight variation as the PPS roughness or PPS porosity and it

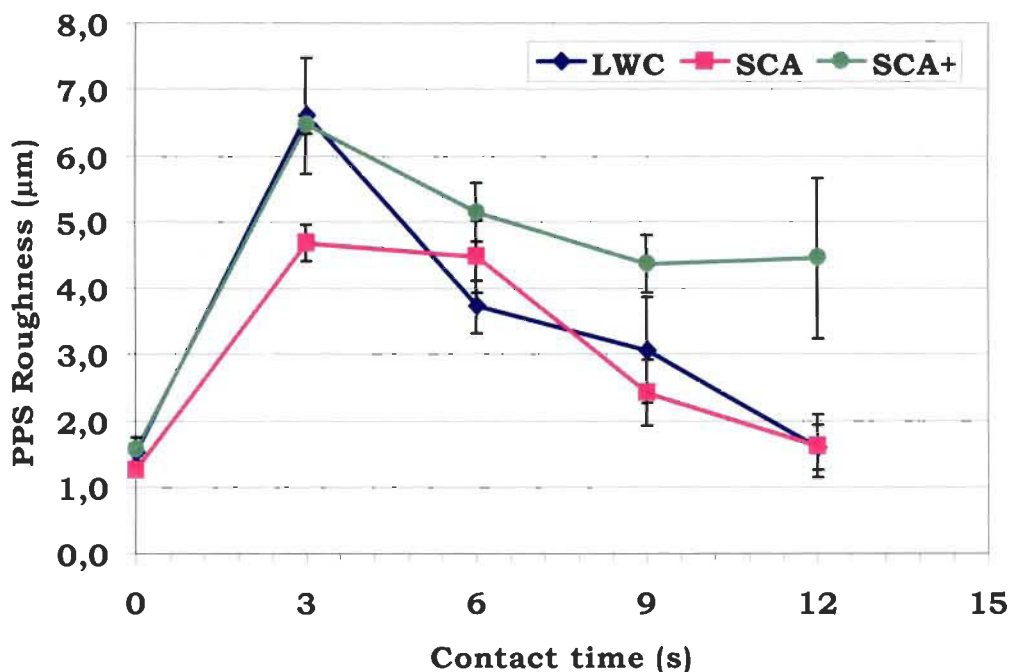
is in correlation with them. Local weight will affect the printing density via the local porosity. Irregularities come from the variation in the PPS roughness and the penetration of fountain solution into the paper. PPS roughness may be sufficient to avoid an excessive spreading. High PPS roughness reduces the contact area between ink film and the paper surface. Low penetration of ink provides high print density. In a previous study [9], it is suggested that the roughening is due to the deposition of surfactants on the sheet surface. In addition, the size of aggregates on the surface increases with increasing length of the hydrocarbon chain [12]. However, surfactants help to clean the ink from the non-image area of the plate, reducing scumming and toning. Surfactants with high hydrophilic lipophilic balance (HLB) numbers are usually ethoxylated, which stabilises foam [13].

Because of the disappearance of calcium carbonate from the SCA+ and LWC sheet samples and the disappearance of GCC and kaolin particles from the SCA and LWC sheet samples, more void spaces are created. The PPS porosity became higher (Fig. 7). Consequently, the dissolution of PCC increases the number of sub-micron size pores in SCA+ and the detachment of kaolin particles from the SCA and LWC sheet samples increases the size of holes. Hence, ink setting rate becomes faster. This effect is not a direct consequence of the pore size, but of the increasing number of pores present as their size becomes finer after removing of PCC [14]. In addition, PCC can significantly increase the coefficient of friction of paper. It is the one of few types of filler that is capable of accomplishing this [15,16].

### **Evolution of roughness and porosity with contact time for the acidic fountain solution**

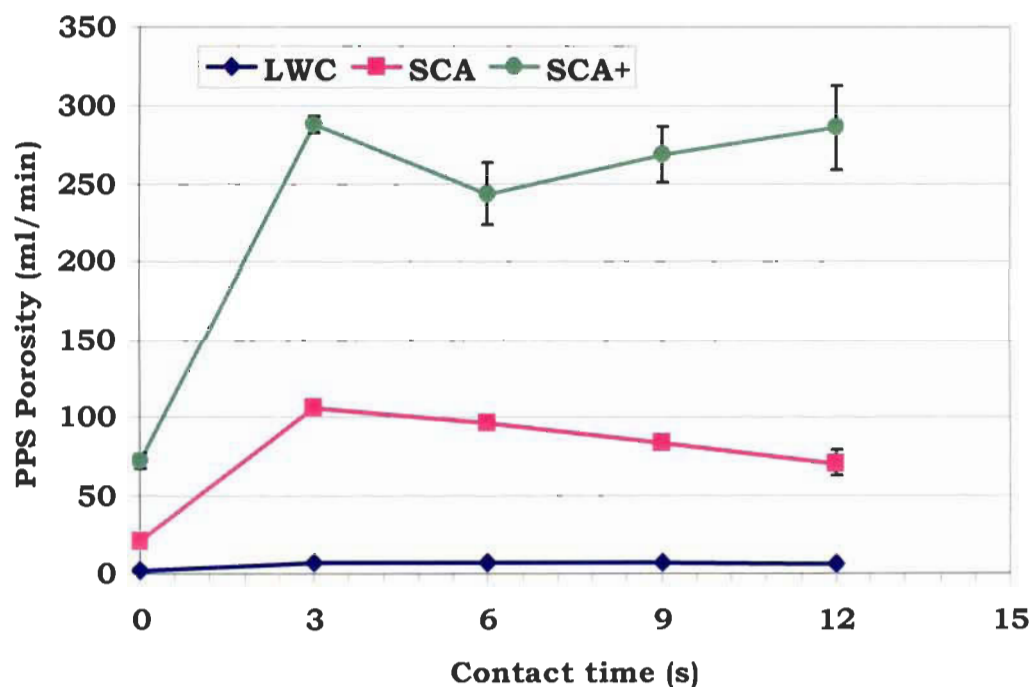
The PPS roughness of all sheet samples was increased significantly after wetting with buffered acid fountain solutions into the first unit (Fig. 8). In the case of LWC, kaolin particles were removed by the action of surfactants present in the fountain solution and calcium carbonate by the acid of the same fountain solution. The presence of large size pores on coated layer of LWC surface is probably a consequence of interactions between the paper and the fountain solution. The same phenomenon could be produced with SCA

sheet sample. The mixture of ground calcium carbonate and kaolin particles was also removed by the combined action of acid and surfactants present in the fountain solution. We can assume that the residual kaolin particles can help to reduce the roughening in the following units of wetting and pressing stages.



**Fig. 8.** Variation of roughness with acidic (pH 4,5) fountain solution contact time (top side).

Regarding PPS porosity, a rapid increase in property was observed after the initial contact between SC papers and the acidic fountain solution for the SCA and SCA+ sheets, except for coated paper. When, SCA+ and SCA have interacted with the acidic fountain solution, both PCC and GCC were removed by acid, and leaving many vacant sites in the SC paper, kaolin particles blended with GCC were removed by surfactants present in the fountain solution (Fig. 9). The same phenomenon applied to the LWC sheet even though its initial and final porosity values were very low, and then staying constant into the three units, but leaving large size holes on the coated surface.



**Fig. 9.** Variation of porosity with acidic (pH 4,5) fountain solution contact time (top side).

## CONCLUSIONS

In this first part of our work on piling, interactions between SCA, SCA+, and LWC sheets and buffered fountain solutions were studied. Results show that acidic fountain solutions, and to a lesser extent neutral fountain solutions, have a great impact on sheet properties by changing the structure and chemical composition of their surfaces: formation of cavities, spaces and irregularities. Within less than 10 seconds from the initial contact between the paper and the acidic fountain solution, the surface calcium carbonate from the SCA+ sheet was completely dissolved. Also, surfactants present in the fountain solutions facilitated the detachment of clay particles from SCA and LWC sheets. Besides that, large vertical deviations appeared on the sheet surfaces. More void spaces appeared after applying fountain solutions: porosity and roughness were increased. In consequence, high tack offset inks could more easily detach detrimental material from sheet surfaces and lead to the formation of piling.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their gratitude towards Dr Agnès Lejeune for SEM images/XPS and Josée Doucet and Michel Paquin for their technical help. This work was supported by the Ciba Industrial Chair on Paper Chemicals and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

## REFERENCES

1. BOHAN, M., and LIND, J., "Quantification of Piling", Proc. 57<sup>th</sup> TAGA Annual Conference, 222-237 (2005).
2. BOHAN, M., "An Evaluation of Piling on Press", Ink Maker 84(6):21 (2006).
3. AIN, R., WAKEMAN, G., "Impact of Ink Properties on downstream Piling", Pulp. Pap. Canada, 106:T255-257 (2005).
4. BLOM, B., LOEL, P., BLAKE R., "Vanishing Dots: Causes and Possible Cures for non-image Piling in Web Offset Printing", Proc. 48<sup>th</sup> TAGA Annual Conference, 558-576 (1996).
5. A. CHAMI KHAZRAJI, S. BÉLANGER, P. J. MANGIN AND F. BROUILLETTE "Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography", 61<sup>st</sup> annual technical conference, TAGA, 2009, New Orleans, Louisiana, USA
6. CHAMI KHAZRAJI, A., BÉLANGER, S., MANGIN, P., J., and BROUILLETTE, F., "Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography", Proc. 61<sup>st</sup> TAGA Annual Conference (2009).
7. PLOWMAN, N., "Facts about fountain solution", Graphic Arts Monthly, 62(2):120-121 (1990).
8. ZOHURIAAN, M.J., and SHOKROLAHI, F., "Thermal studies on natural and modified gums", Polymer Testing, (23):575-579 (2004).

- 
- 9 TÅG, C-M., PYKÖNEN, M., ROSENHOLM, J. B., BACKFOLK, K., "Wettability of Model Fountain Solutions: The Influence on Topo-Chemical and -Physical Properties of Offset Paper", *Journal of Colloid and Interface Science*, 330:428-436 (2009)
  10. WEIGL, J., "Problems of Paper Manufacturing in Calcium Carbonate-Containing Systems in the Weekly Acid and Alkaline pH Range", *Wochenblatt für Papierfabrikation*, (23-24):857-866 (1982).
  11. ASPLER, J. and MANFRED, T., "Fountain Solution Effects on Linting and Piling"
  12. JÖNSEN, B., LINDMAN, B., HLOMBERG, K., KRONBERG, B., *Surfactants and Polymers in aqueous Solution*, Wiley, New York, 1998
  13. LEE, F. J., *Am. Ink Maker*, 28-53, (1998)
  14. PRESTON, J.S., ELTON, N.J., LEGRIX, A., UNUTBEEM, C., and HUSBAND, J.C., "The role of pore density in the setting of offset printing ink on coated paper", *TAPPI J.*, 1(3):3-5 (2002).
  15. AIN, R. L., LALEG, M., "Mill Experiences with AT<sup>TM</sup> Precipitated Calcium Carbonate (PCC) in Papers Containing Mechanical Pulp", *Pulp Pap. Canada* 98:T495-T499 (1997)
  16. AIN, R., CATINO, J., FAN, J., STEVENS, S., and WRIGHT, R., "Effects of filler pigment type on the offset printability of supercalendered paper", *Pulp Pap. Canada*, 103:T79-T83 (2002).



## **6.2 Dissolution of Detrimental Material from SC and LWC Sheets by Heatset Offset Fountain Solutions**

**A. Chami Khazraji, P. J. Mangin et F. Brouillette, Dissolution of Detrimental Material from SC and LWC Sheets by Heatset Offset Fountain Solutions, TAPPI PaperCon 2010, Atlanta GA, 1<sup>er</sup> au 4 mai 2010.**

## **DISSOLUTION OF DETRIMENTAL MATERIAL FROM SC AND LWC SHEETS BY HEATSET OFFSET FOUNTAIN SOLUTIONS**

**Ali Chami Khazraji, François Brouillette and Patrice J. Mangin**

Integrated Pulp & Paper Centre (CIPP)

Université du Québec à Trois-Rivières

Trois-Rivières, QC

### **ABSTRACT**

Piling is defined as a build up of unwanted material on the surface of a lithographic blanket. Piling is a significant problem for many web offset printers. During printing, fountain solution components (especially acidic solutions) can penetrate with the liquid phase into the substrate and dissolve detrimental material such as calcium ions present in papers containing calcium carbonate fillers. These calcium ions are a major cause of problems such as piling and deposits. Despite this inconvenience, printers prefer acidic fountain solutions for most high quality offset jobs.

The objective of this study was to determine the nature and concentration of the detrimental material (in particular calcium) detached from three types of typical commercial printing papers (SCA, SCA+ and LWC) when put in contact with acidic (pH 4,5) and neutral (pH 7) fountain solutions. After a short contact time with fountain solutions, treated sheets and dissolved material were collected for analysis.

Results show that interactions in less than 10s between the fountain solution (FS), LWC and SC were sufficient to remove significant amounts of material from SC and LWC sheets. Most of the calcium extracts from SC and LWC was precipitated. After that, deposits are formed into FS residues. Deposits contain essentially Ca and Na besides some traces of other material (K, Al, Cu, Fe, Mg, and Mn).

## INTRODUCTION

Piling is a widespread problem in heatset offset lithography that reduces the value of offset printing, causes press stops for cleaning and breakages of blankets and a general loss of quality. This study is the third part of a four-part project on the study of physico-chemical causes of piling in heatset offset lithography. The results of the first two parts have already been published [1,2]. This study concerns the behavior of dissolved material after paper-fountain solution interaction.

In offset printing, piling is defined as the accumulation of detrimental material on press blankets. The amount and nature of this material is complex and varied. It consists in a mixture of substances originating from inks (pigments, resins etc.) which react with FS and paper components (mineral fillers, binders) that are extracted from the emulsified ink and FS. It is proposed here that some chemical contaminants from paper (based on virgin or recycled fibers) and white water could have a decisive impact on piling formation.

During printing, FS components (especially acidic solution) can penetrate with the liquid phase into the substrate and dissolve detrimental material such as calcium ions present in papers containing calcium carbonate fillers. These calcium ions are a major cause of problems such as piling and deposits. Despite this inconvenience, printers prefer buffered acidic FS for most high quality offset jobs.

There are three principal sources of calcium ions in the offset lithography printing process:

- Precipitated calcium carbonate used as filler in papermaking
- Natural water hardness
- The magenta pigment, the calcium salt of Lithol Rubin, that is an organic compound and one of the four colors used in offset lithography and could release its calcium ions

Aside from excellent optical properties, the offset printability of calcium carbonate-containing SC paper is not like that of kaolin-containing paper. Good printability can be achieved with calcium carbonate, but there are many risk of dissolving PCC with acidic FS. Event with the recent development of “acid-tolerant” PCC, many paper manufacturers tend to convert to alkaline papermaking conditions when considering the use of PCC [3]. PCC dissolution generated through paper-FS interaction will generate an environment favourable to piling. Therefore, the probability of causing piling will be increased.

Fountain solutions are aqueous solutions used extensively in the printing industry to optimize the lithographic printing process [4,5]. There is a wide variety of FS compositions to suit differing printing applications, ranging from newspapers and magazines to food packaging. In addition, variations in formulations exist for differences in regional supply water quality.

## **MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURES**

### **Paper samples**

In this part of our work on piling, interactions between typical heatset-offset paper (SCA, SCA+, and LWC) and buffered FS were studied. Paper samples were collected at a local commercial printer to conduct this study. They were stored at 43% relative humidity at least 12 hours before they were used for experiments in the relative humidity laboratory where the temperature is adjusted at 23°C and 50% of relative humidity. We have chosen 43% relative humidity instead Candian and US standards call for 50% in order to avoid the linting which begins around 50% [6]. The properties of paper samples are given in Table 1. The surface of paper samples was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) imaging before and after treatment with FS and deionized water.

**TABLE 1. Properties of paper samples**

<b>Paper grades</b>		<b>SCA</b>	<b>SCA+</b>	<b>LWC</b>
		Unprinted	Unprinted	Unprinted
<b>Sampling date</b>		Fall 2007	Fall 2007	Fall 2007
<b>Basis weight</b>	g/m <sup>2</sup>	51.9	53.7	59.8
<b>Ash</b>	525°C, %	24.86	27.48	29.50
<b>PPS Porosity</b>	ml/min	17.80	65.80	2.20
<b>PPS Roughness</b>	μm	1.23	1.46	1.51
<b>Brightness</b>	% ISO	60.05	69.58	68.32
<b>Opacity</b>	%	92.71	95.76	93.90

### **Custom fountain solution**

The FS is usually an acidic environment. Its pH is buffered between 4 and 5. Printers prefer such pH values because an acidic FS reduces the drying of inks, gives a better print quality, and the acidity helps improve gum arabic efficiency. However, if the pH>5.5, it occurs too much ink/water emulsification. However, a major disadvantage of acidic conditions is the deterioration of paper.

We have produced our own fountain solution for this study because it is extremely difficult to obtain precise information about commercial products. We have used a surfactants-based fountain solution. The total solids content of the final fountain solution, determined by thermogravimetric analysis, was found to be around 8%. A higher than normal fountain solution concentration was intentionally used in order to accentuate its effect on paper and reduce the time and amount of paper necessary to observe detectable phenomena. The gum arabic used in making the FS is a naturally-occurring polysaccharide [7].

### **Interaction of paper samples with fountain solution**

A Cobb wetting device was used to simulate interactions between the paper and the FS for short periods of typical time (less than 10s) at room temperature. A 100 mL volume

of buffered FS, or DI water for blank runs, was applied to a 100 cm<sup>2</sup> surface of each tested sheet. After a specific contact time, the residual liquid and the treated sheet were collected for analysis in order to characterize dissolved material and changes in sheet surface properties. Treated sheets were pressed 2 times between blotters with a 10-kg metal roll to remove any excess liquid.

The amount of liquid absorbed by the sheets during each experiment was determined by weighting each sheet before wetting and immediately after it was pressed. Each sheet was then dried and put in a muffle furnace to determine its ash content at 525 and 900°C. We went up to 900°C to get an idea on the carbonate.

### **Characterization of fountain solution residues and precipitates**

Precipitates were found in all residual solutions after contact with LWC, SCA and SCA+. These precipitates were filtered and dried. Their composition was analyzed by FTIR spectroscopy (PerkinElmer System 2000 FT-IR) and their metal content was determined by ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300 DV).

The density of fountain solution residues after each interaction with LWC, SCA, and SCA+ were determined by the weighting method of a residue volume of 50 mL from the fountain solution.

The viscosity of fountain solution residues after interaction with LWC, SCA and SCA+ was measured with a rheometer-viscosity StressTech model. The measure is similar to the Brookfield method of viscosity. For each viscosity test, the rheometer gives 10 measurements.

Another type of thermal analysis was used in this research, the ash content of LWC and SC. Each sample of LWC, SCA and SCA + treated was dried at ambient air, then placed in crucibles. Initially, crucibles were placed in a stove at 105°C for 3,5 hours. To determine the rate of combustion ash 525°C and 900°C, the crucibles of samples were placed in the oven for 12 hours. We went up to 900°C to get an idea on the variation of carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

Finally, a complexometric EDTA titration was used to measure the amount of calcium dissolved during interaction with LWC, SCA and SCA+ samples.

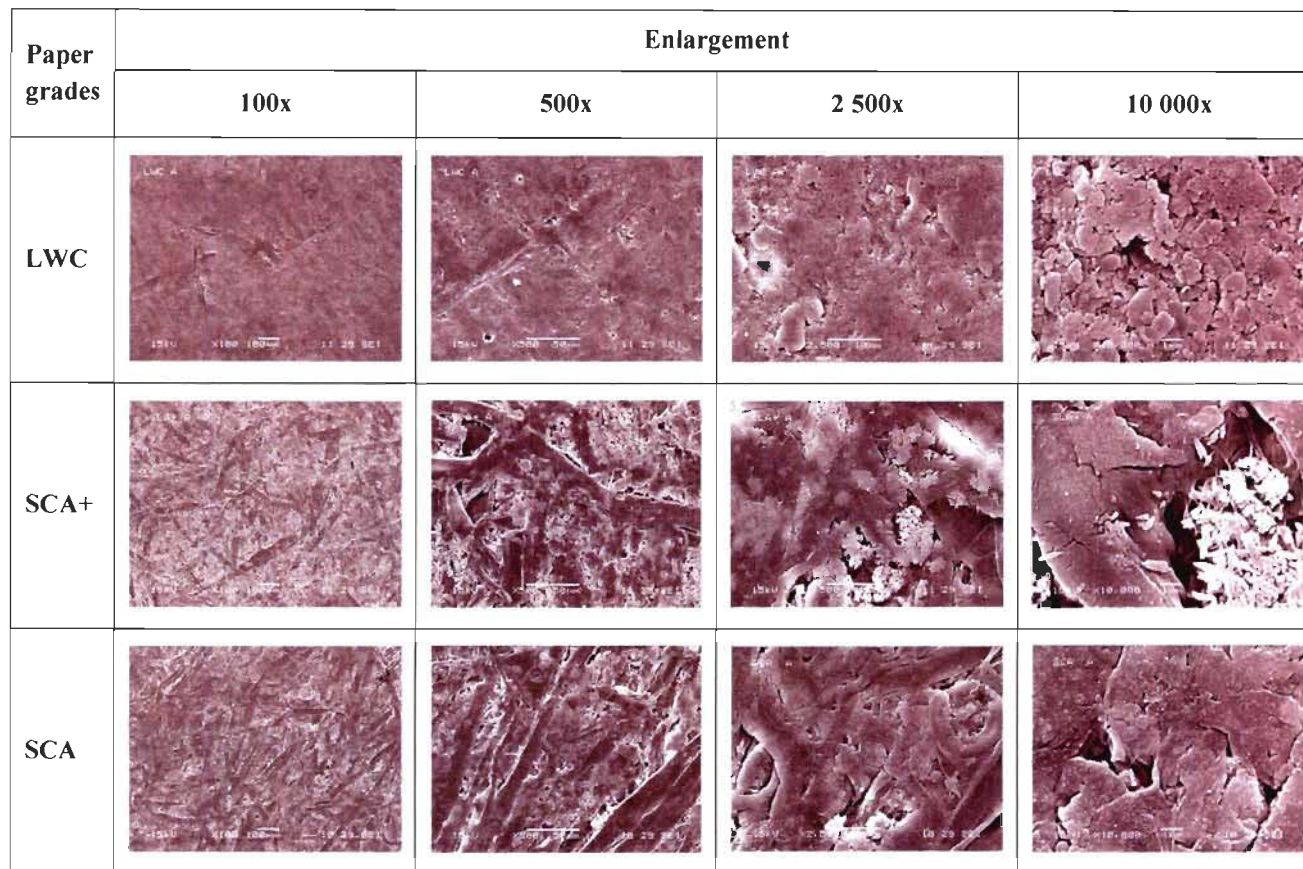
## RESULTS AND DISCUSSION

### Effect of fountain solution interaction on paper properties

**Macro - and microformation of sheets.** All paper samples were characterized with SEM before they were treated with FS. The sheet samples were swept with SEM at different enlargements as shown in Figure 1. The SCA+ sheet was filled with precipitated calcium carbonate (PCC) which resulted in a finished sheet that was more open (more porous) than an unfilled sheet. As noted by Kirk [8], sheet porosity or void volume has a strong effect on pickup, with a more open sheet or a sheet with a larger pore volume forcing higher pickup of surfaces additives. A more porous, open base sheet will allow a higher degree of penetration of fountain solution into the sheet. PCC was distributed in the fiber network and on the surface of the sheet. By SEM inspection, closed and open areas can be observed easily.

The SCA sheet was filled with a blend of kaolin (clay) and limestone (Ground Calcium Carbonate, GCC) or natural calcium carbonate. Kaolin and GCC were evenly distributed in the fiber network. For the untreated sheet sample shown in Figure 1, the kaolin and GCC particles are densely packed. Finally, the LWC sheet was made of a coating layer containing kaolin and a base sheet containing PCC. A large number of ultra-fine pores were observed on the surface of this sheet.

Regarding the macroscale formation of the sheet samples, the SCA and LWC sheets had very similar and uniform formations while the SCA+ sheet was much less uniform. Results presented in Figure 2 give the Kaptra Formation Index of each sheet. This index is based on the transmission of light through the sheet. A lower index indicates a better formation. The index shown for each sheet is an average of measurements made on both sides of the sheet. LWC and SCA had excellent formations while SCA+ showed more variations probably because of the higher amount of filler in the sheet.



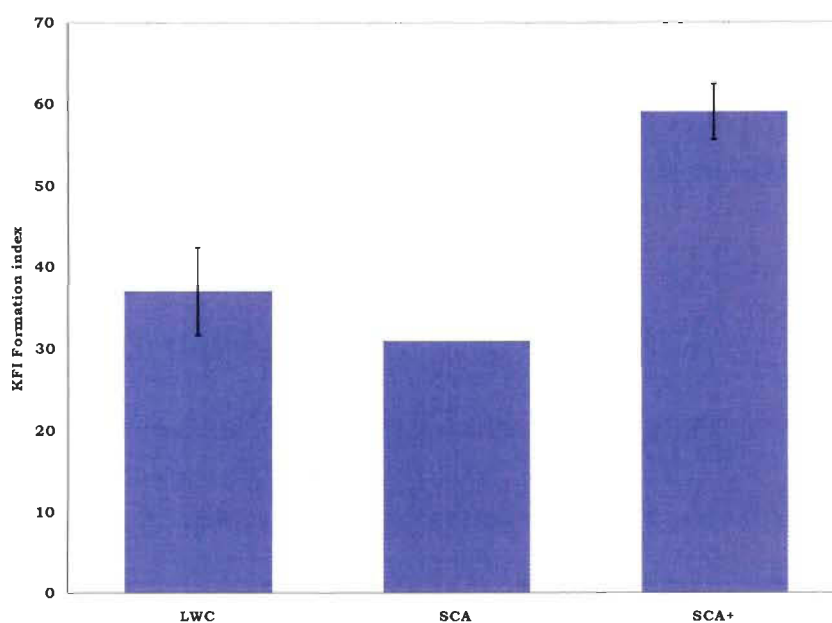
**Figure 1.** SEM images of sample sheet surfaces at different enlargements (100 to 10 000x)

**Absorbency.** The absorption of FS by a substrate is another important paper property. The importance of paper absorptivity varies, however, with the grades of paper printed. The surface of the coating layer influences final properties such as the ability to repel or absorb fluids. The substrate, due to absorption, can alter the surface chemistry of the coated layer.

We used the absorbency testing device for determining the absorption of buffered FS and DI water by SCA+, SCA and LWC sheet samples from their top sides within a predetermined contact time of 10 seconds. The most remarkable effect in FS absorption was observed with SCA+ PCC-filled (Figure 3). FS absorption, which varies greatly with paper grade, is a critical parameter in offset printing. Generally, PCC-filled SC papers have a higher absorption rate. It is well known that PCC affects the porosity profile of paper. This is mainly due to the three-dimensional structure of its crystal. The

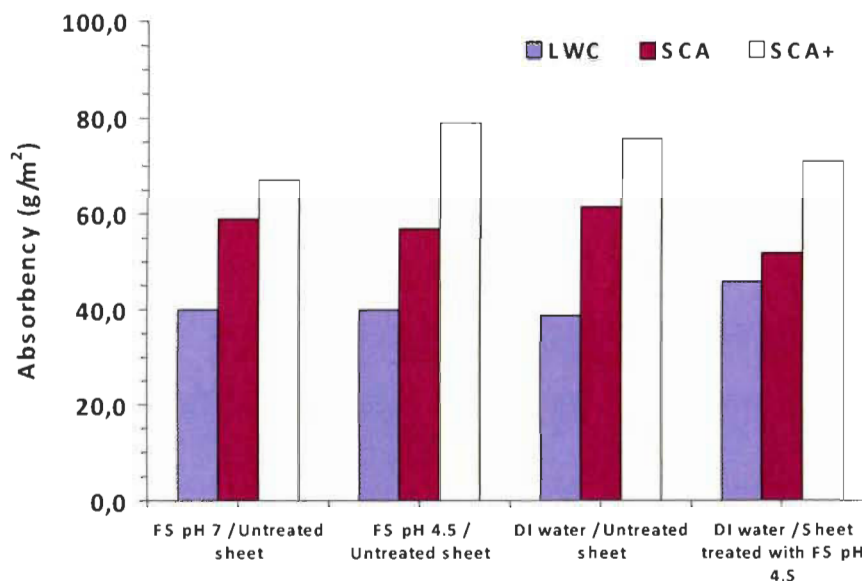


porous structure of SC paper can easily accommodate the amount of FS applied, but the finer porous structure of a coated paper does not provide the same volume. Too high level of absorption may create dimensional stability problems in four-color printing. In a previous study [9], the use of a filler pigment such as blocky GCC leads to reduce pore diameters. This resulting pore structure created different water and ink-absorbency behaviour. In the same study, the authors have observed that the absorption rate of SC paper increased when converting a machine from clay to PCC. The solvent and cosolvent behave as a much thinner phase undergoing even faster absorption into the capillary network.



**Figure 2. Formation index of tested papers**

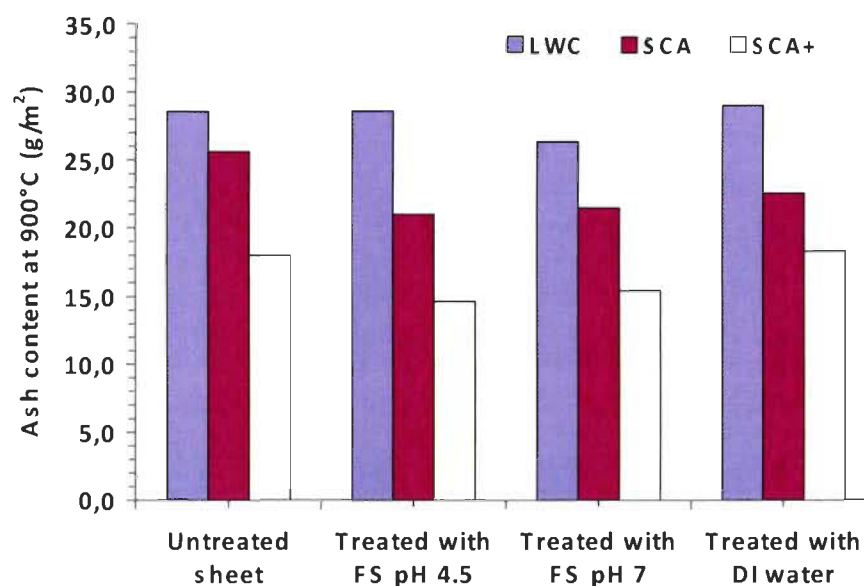
Regarding the absorbency of deionized (DI) water in treated sheet samples with acidic FS (pH = 4,5), the absorbance of DI water through the coated paper was increased. We attribute this increase in absorbance of coated paper to the disintegration of the kaolin particles in the coated layer by surfactants present in the FS and the dissolution of PCC filler in the base sheet by the low pH FS.



**Figure 3. Absorbency of buffered fountain solutions and deionized (DI) water by paper**

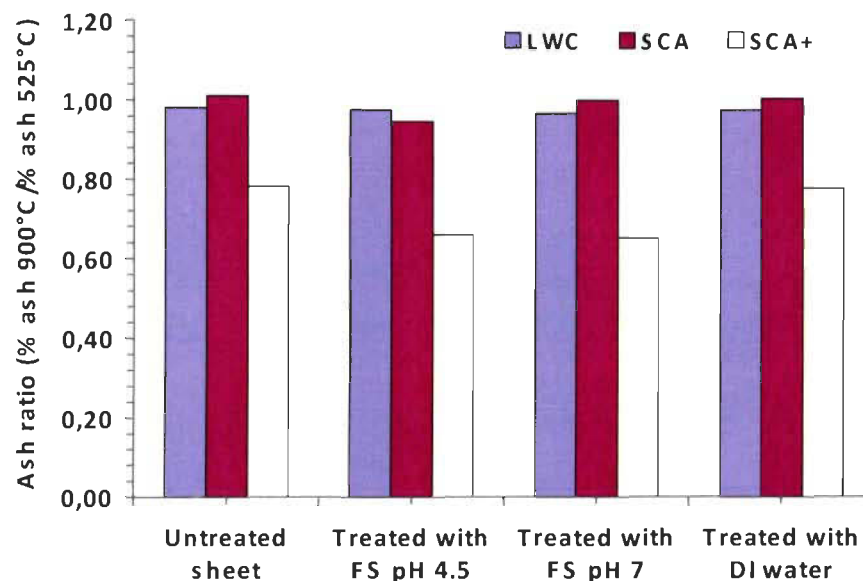
**Ash content.** Determination of ash content was made on all tested papers. A test specimen was ignited in a muffle furnace at 525°C. A separate test specimen was analyzed for the moisture content. The resulting weight of ash and moisture level in the sample was used to calculate the percentage ash present at 525°C on a moisture-free sample basis.

Looking at Figure 4, we found that for papers that were entered into interaction with the acid FS, the amount of calcium carbonate filler of SCA+ sheet has been decreased. It means that the acid of the fountain solution attacked and dissolved the majority of calcium carbonate present on sheet surfaces and also some of the filler in the inner structure of the sheet. It is well known that in an acidic environment, calcium carbonate becomes calcium bicarbonate, able to react with acid to give salts of calcium, water and carbon dioxide, which is at atmospheric pressure and room temperature, gaseous and volatile.



**Figure 4. Ash content of sheet samples at 900°C**

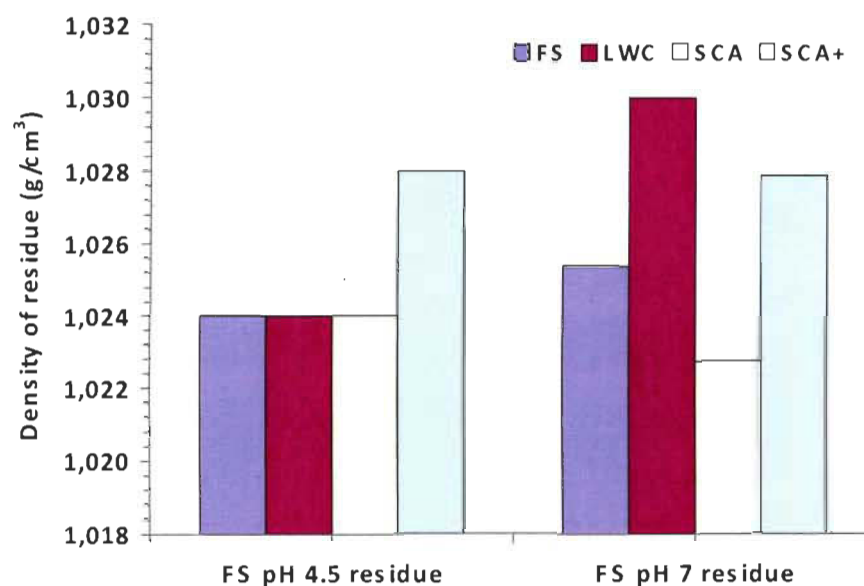
Figure 5 shows that for SCA and LWC, the ratio of ash percent at 525 and 900°C is almost equal to 1. This means that no changes occurred in the composition of the ash between these two temperatures and that most of the ash was composed of kaolin even though, as we will see later, some calcium was found in the FS residues of these two paper samples. In the case of the SCA+ sheet, ratios between 0.62 and 0.79 were found. These results tend to confirm the presence of calcium carbonate in the sheet. A 0.56 ratio would indicate that 100% of the ash was composed of calcium carbonate. Sheets treated with the acidic and neutral FS had a lower ratio than the untreated sheet and the sheet treated with DI water only. This means that the FS treated sheet ashes contained proportionally more calcium carbonate. A possible explanation would be that the surfactant present in these FS promoted the detachment of inorganic particles other than PCC leaving the sheet with an increased percentage of its ashes consisting of calcium carbonate.



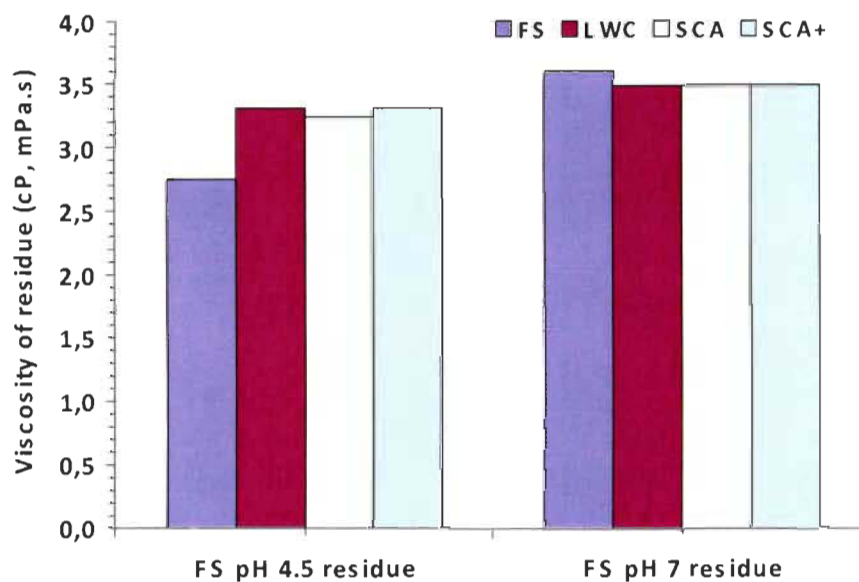
**Figure 5. Ash ratio of paper samples (% ash 900°C / % ash 525°C)**

#### **Analysis of dissolved material (residues) in fountain solutions after contact with sample papers**

**Density and viscosity of residues.** Fountain solutions being homogeneous objects, their density can easily be measured. Acidic and neutral FS had a great effect on the sheet samples, but in different ways. Figure 6 shows that in less than 10 seconds of interaction between LWC, SC and buffered FS, significant amounts of material were removed from the SCA+ sheets as denoted by increased density. However, the acidic FS had no effect on the density of LWC and SCA residues while the neutral FS increased the density of the LWC residual solution and decreased that of the SCA sheet. No explanation was found for the apparent sensitivity of the LWC sheet to the neutral FS.



**Figure 6. Density of fountain solution residues after contact with paper samples (FS=Initial fountain solution)**

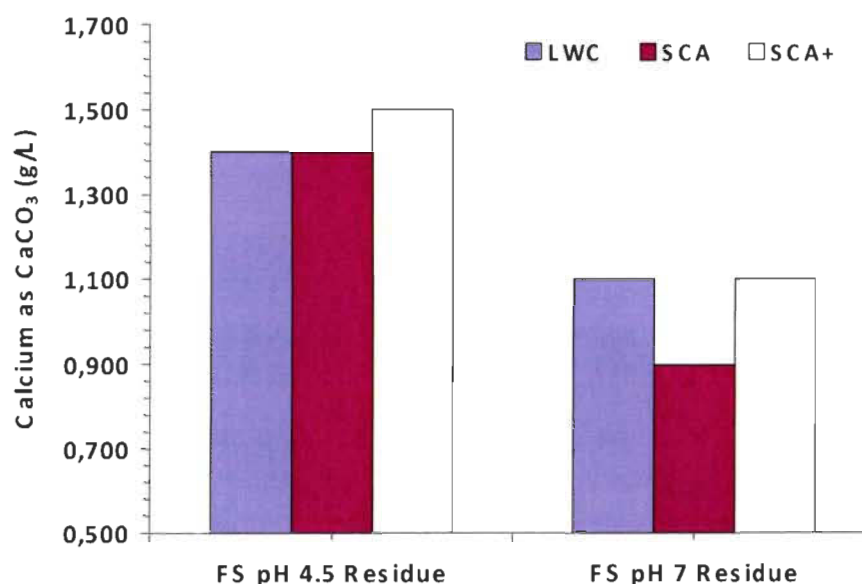


**Figure 7. Viscosity of fountain solution residues**

We analyzed the viscosity of residues after the interaction between the SCA, SCA+ and LWC samples and the fountain solutions (Figure 7). Viscosity will describe the FS resistance to flow and may be thought of as a measure of fluid friction. Initially, the

acidic fountain solution was thin; having a lower viscosity while after the interaction with SC and LWC sheets it had a higher viscosity. This increase of viscosity might be due to the removal of calcium carbonate from the sheet samples by the FS. However, we obtained a slight decrease in viscosity when the neutral fountain solution wetted SC and LWC. It is not likely that this decrease was significant. It can be concluded that no significant increase in viscosity occurred after FS contacted the sheet samples. In consequence, no impact on piling is expected from changes in viscosity.

**Calcium content of residues.** The determination of the amount of calcium in FS residues and initial FS was accomplished by a titration method using EDTA. This method allows the determination of calcium in equivalent weight of  $\text{CaCO}_3$ . After interactions between SCA, SCA+ and LWC samples and FS for a short contact time at room temperature, the filtrates (residues) were collected and submitted to EDTA titration. Figure 8 shows that calcium was found in all filtrates, either acid or neutral. The concentration of the initial FS, not shown in Figure 8, was less than 0,100 g/L of  $\text{CaCO}_3$ . The buffered acid FS contained more calcium from the SCA, SCA+ and LWC samples than the neutral fountain solution. However, actual concentrations are similar for each paper and FS event though the amount of calcium dissolved in each case was very different. As it will be showed later, most of the calcium dissolved from the sheets was precipitated. Only a small fraction remained in solution, depending on the solubility of the precipitate at acidic or neutral pH. In addition to the formation of precipitates, dissolved calcium ions will cause other problems on the press, including conductivity increase which is potentially harmful to the ink / water balance. Finally, it can be observed from Figure 8 that even a fountain solution with a pH near to neutral (where calcium carbonate solubility is limited) will still remove a significant amount of calcium carbonate from sheets samples. This removal of calcium carbonate could be caused by surfactants present in the fountain solution.



**Figure 8 Calcium content in fountain solution residues**

#### **Analysis of deposits formed in fountain solutions after contact with paper**

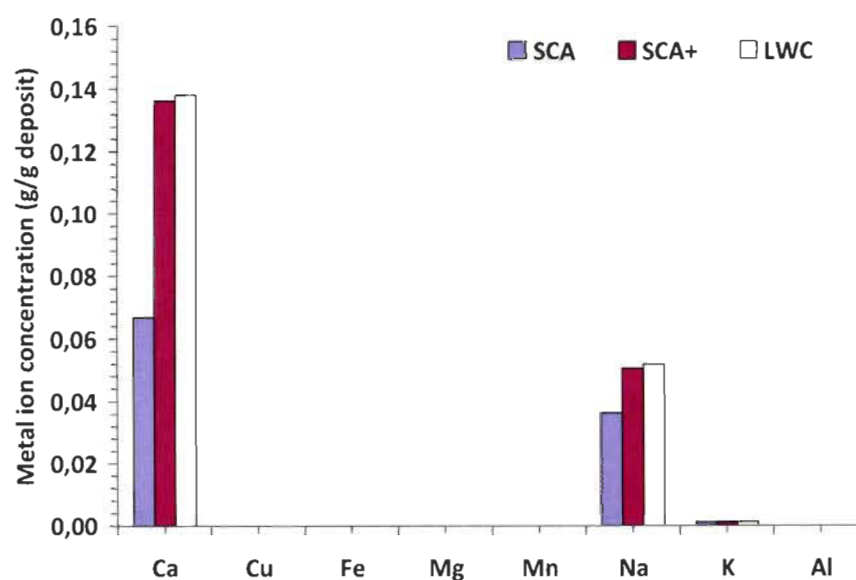
**Metal ions analysis.** The liquid phase obtained following the interaction of paper samples with FS and DI water was generally clear or slightly turbid. However, in the case of the acidic FS, white precipitates formed within a few seconds. Depending on the paper grade, different amounts of precipitates were obtained. After a while, solid deposited at the bottom of the flasks containing the filtrates. In order to determine the composition of these deposits, the liquid phase was centrifuged to completely separate it from solids. The solids were dried, weighted and analyzed by ICP-OES and FTIR spectroscopy.

Figure 9 show that the deposits contained essentially calcium and sodium ions. These two ions accounted for around 10% of the weight of the SCA deposit and around 20% of the weight of the SCA+ and LWC deposits.

**FTIR spectroscopy analysis.** FTIR spectroscopy was used to investigate the composition of the deposits and to indentify any organic material that could be included

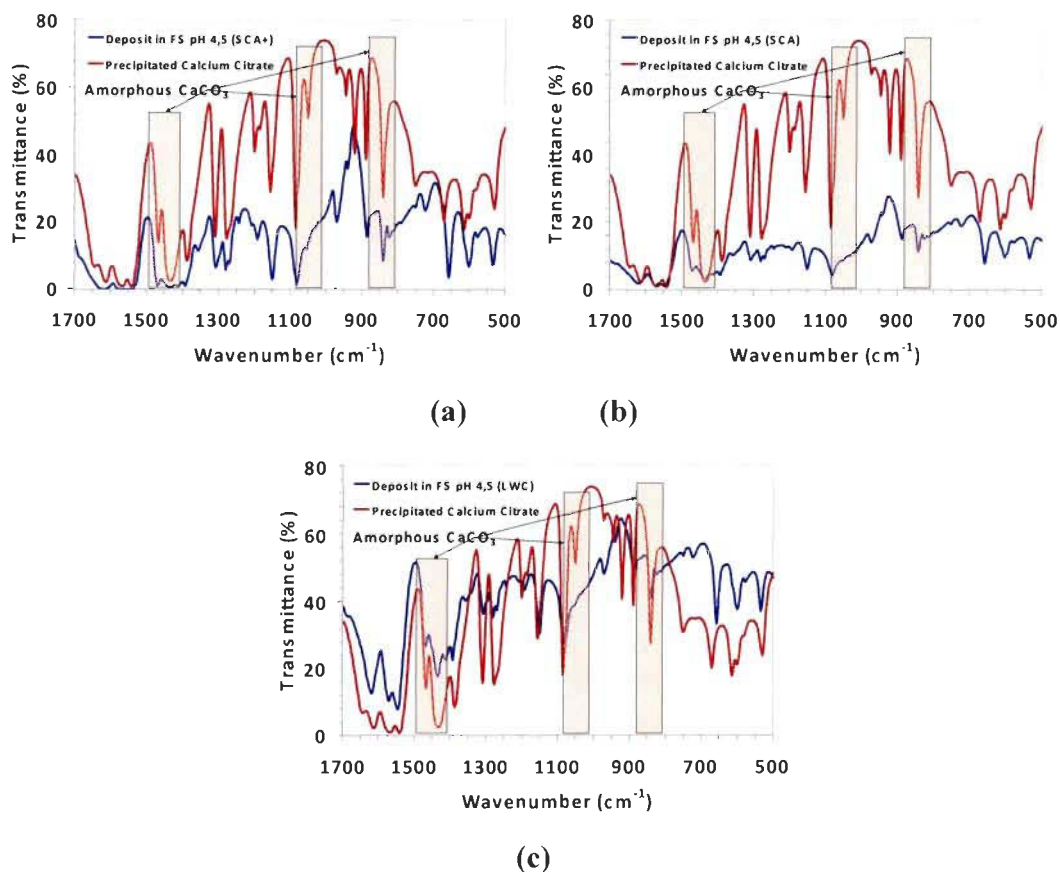
in these precipitates. All spectra of SCA, SCA+ and LWC unknown deposits were compared to the known spectra of precipitated calcium citrate and amorphous calcium carbonate (Figure 10). We found that spectra of precipitated calcium citrate and fountain solution deposits were similar. However, amorphous calcium carbonate, which has only large absorption bands at 860, 1070 and 1450  $\text{cm}^{-1}$ , could not be excluded [10]. We believe that only amorphous calcium carbonate could be found in residues since precipitates were formed very rapidly from completely dissolved calcium ions. More stable forms of calcium carbonate require much longer reaction times.

Therefore, through these experiments, we confirmed the harmful effect of fountain solution pH and surfactants on both SC and LWC sheets.



**Figure 9. Metal ion profile of fountain solution deposits**





**Figure 10. FTIR analysis of FS deposits after 10 seconds of contact with sample sheets: (a) SCA+, (b) SCA and (c) LWC**

## CONCLUSIONS

On the one hand LWC and SC are potential sources of calcium. Acidic fountain solution, LWC, SC interactions is a one way on FS contamination. In fact, interactions of few seconds were enough to dissolve several metals from LWC and SC. Immediately after interactions between FS and LWC-SC, precipitations begin into residues and, after a while, deposits were formed. Analyses with ICP-OES have revealed that deposits consist of several materials, especially, Ca and Na, and some traces of other metals. Besides that, FTIR spectroscopy shows that deposits contain calcium carbonate amorphous and precipitated calcium citrate. However, we believe that majority amorphous calcium carbonate could be found in residues because calcium carbonate stable forms require more time of reactions.

On the other hand, FS can act as an electrolyte. Neutral FS also has dissolved a considerable amount of calcium. We approach this phenomenon to ionic strength and surfactants effects present in FS residues. In both FS residues acid and neutral, small fraction of calcium remained in solution depending on precipitate solubility at acidic or neutral FS. Consequently, soluble calcium with other metals could increase FS conductivity, and then ink/water balance will be disturbed. Within this state, a high probability of blanket contamination could occur at any time with unwanted materials. We also note that the density and viscosity of residues have no impact on the piling formation.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to express their gratitude to Agnès Lejeune for SEM images, to Josée Doucet and Michel Paquin for their technical help. This work was supported by the Ciba Industrial Chair on Paper Chemicals and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

## REFERENCES

1. Chami Khazraji, A., Brouillette, F., and Mangin, P. J., **Physicochemical Study of Factors Inducing the Piling in Heatset Offset Lithography—Characterisation of Sheets Treated with Fountain Solutions**, Preprints 96<sup>th</sup> PAPTAC Annual Meeting, Montreal QC, pp. 115-120 (2010).
2. Chami Khazraji, A., Bélanger, S., Mangin, P. J., and Brouillette, F., **Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography**, Proc. 61<sup>st</sup> TAGA Annual Technical Conference, New Orleans LA, pp. 234-244 (2009), ISBN 978-1-935185-00-0.
3. Holik, H., **Handbook of Paper and Board**, Wiley VCH, p.51 (2006).
4. Plowman, N., **Facts about Fountain Solution**, Graphic Arts Monthly the Magazine of the Printing Industry, 62(2):120-121 (1990).

- 
- 5 Dalphond, J., **A Critical Review of the Main Variables in Offset Printing : Effects on Print Quality, Measurement and Control**, Published by the Pulp and Paper Technical Association of Canada, QC, Canada, January (1999), ISBN 1-896742-42-4.
  - 6 Brouillette, F., **Predicting the Relative Efficiency of Lint Control Strategies on Supercalendered Papers: Effect of Testing Conditions**, présentés de 2006 Tappi International Printing and Graphic Arts Conference, Cincinnati OH, USA (2006) [CRSNG – RDC].
  7. Zohuriaan, M. J., and Shokrolahi, F., **Thermal Studies on Natural and Modified Gums**, Polymer Testing, 23:575-579 (2004).
  8. Kirk, D. C., **Some Quantitative Studies in Liquid Pick-Up at the Horizontal Size Press**, Southern Pulp & Paper Manufacturer, 30(8):84-95 (1967).
  9. Burri, P., Bluvol, G., and Game, P. A. C., **Optimizing Ink Setting Properties on Double Coated Woodfree Papers**, Proc. 2004 Tappi Coating and Graphic Arts Conference, Baltimore MD, pp. 201-216 (2004).
  10. Andersen, F. A., and Brecevic, L., **Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate**, Acta Chemica Scandinavica (45)10:1018-1024 (1991).

### **6.3 Characterization of Interactions between Paper, Fountain Solution, Ink, and Blanket**

Ali Chami Khazraji, Patrice J. Mangin and François Brouillette, “**Characterization of Interactions between Paper, Fountain Solution, Ink, and Blanket**”

## CHARACTERIZATION OF INTERACTIONS BETWEEN PAPER, FOUNTAIN SOLUTION, INK, AND BLANKET

Ali Chami Khazraji<sup>1</sup>, Patrice J. Mangin<sup>2</sup> and François Brouillette<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ciba Industrial Chair on Paper Chemicals

<sup>2</sup>Professor

Integrated Pulp and Paper Center (CIPP)

University of Quebec at Trois-Rivières

C.P. 500

Trois-Rivières, QC Canada

G9A 5H7

\*For correspondence: [Francois.Brouillette@uqtr.ca](mailto:Francois.Brouillette@uqtr.ca)

Keywords: Offset heatset printing, piling, fountain solution, pH, paper, ink, blanket, PCC, GCC

### ABSTRACT

Piling is an excellent indicator of compatibility of the fountain solution, ink and paper. Generally, the image does not flatten as a new dose of ink is constantly transferred from the plate to the blanket to paper. This shifting tends to prevent large accumulations of foreign material on the blanket. In this paper, an attempt is made to experimentally investigate the trend of variation of print quality parameters. We studied the process variation and modification in the offset lithography in a physicochemical manner. Our main aim was to establish a link between the harmful effects of interactions between the main parameters causing piling: paper, fountain solution, ink, and blanket.

### INTRODUCTION

This study is the last part of a series related to the determination of the causes of piling [1-3]. This last part deals with interactions between paper, fountain solution, ink, and blanket. Paper, ink and fountain solution relations are of primary importance: surface physicochemistry governs the print quality. The dynamics of the impaction, spreading

and penetration of ink and fountain solution together with surface topography and pore structure of the paper largely influence print quality.

Precipitated calcium carbonate is used in large amounts in the pulp and paper industry as paper filler and in coatings to provide opacity, high brightness and improved printability due to its good ink receptivity. The industry trend in SC paper manufacture is to move to higher calcium carbonate filler levels. This is driven by the desire to reduce papermaking costs and improve SC paper optical properties (such brightness and opacity) and print quality (such print through and print contrast). While PCC filler use can often satisfy these requirements, it has been observed in some heatset printing applications that excessive blanket deposition occurs when printing SC papers with high PCC filler contents. This deposition can take the form of filler picking and buildup on the early (black) print station blankets, or more commonly downstream piling, where the ink deposits on the later (yellow and/or magenta) print station blankets.

The purpose of this study is to investigate the interaction between the paper, fountain solution, ink and blanket in order to determine

- The dissolution of detrimental material from the sheet caused by paper-fountain solution interactions;
- The deposit formation potential of the dissolved material;
- Changes of physicochemical properties following the contact of paper, fountain solution, ink and blanket.

## **EXPERIMENTAL**

In order to study the interactions between paper-ink-fountain solution-blanket, we used supercalendered A, A+ (SCA, SCA+) paper, Light Weight Coated (LWC) paper, SC and LWC offset inks (black, cyan, magenta, yellow). The ink is obtained from Sun Chemical Company.

- LWC offset ink: WEB-2079 Process Black-LWC, WEB-2075 Process Cyan-LWC, WEB-2074 Process Magenta-LWC, WEB-2072 Process Yellow-LWC

- SC offset ink: WEB-1065 Process Cyan-SC/UNCTD, WEB-1064 Process Magenta-SC/UNCTD, WEB-1062 Process Yellow-SC/UNCTD, WEB-1069 Process Black-SC/UNCTD

The blanket is standard. It is obtained from a local training center at Trois-Rivieres, Quebec, Canada.

We collected these samples at a local commercial printer to conduct our research. Sheet samples were stored at 43% relative humidity for several hours before they were used for experiments. Properties of each sheet samples are given in Table 1.

**Table 1 Properties of paper samples**

<b>Paper grades</b>		<b>SCA</b>	<b>SCA+</b>	<b>LWC</b>
<b>Basis weight</b>	g/m <sup>2</sup>	51,9	53,7	59,8
<b>Ash</b>	900°C, %	22,5	15,9	27,5
<b>Porosity</b>	ml/min	17,80	65,80	2,20
<b>Roughness</b>	μm	1,23	1,46	1,51
<b>Formation index</b>		31	60	38
<b>Brightness</b>	% ISO	60,05	69,58	68,32
<b>Opacity</b>	%	92,71	95,76	93,90

Because it is difficult to obtain precise information about the composition of commercial fountain solutions, we have produced our own fountain solution for this study. The fountain solution was composed of:

1. 80% of deionized (DI) water as solvent
2. 8% of ethylene glycol butyl ether as cosolvent in order to help speed wetting
3. 8% of diethylene glycol butyl ether as wetting agent in order to prevent premature drying on plate; reduce linting and dusting
4. 4% of gum Arabic powder from acacia tree in order to prevent tartar and plate build-up [4], naturally-occurring polysaccharide that desensitise non-image area (protect from ink)
5. Citrate buffer solution (usually weak acid + salt) to adjust pH at 4,5 and 7,0 (the

printers use the pH between 4 and 5 because the pH acid helps to reduce the drying of inks and the acidity helps improving gum arabic efficiency)

Acidic and neutral fountain solutions were made by mixing 20% of citrate buffer solution (pH 4.5 and 7.0) with 80% of the fountain solution (without citrate buffer). The total solids content of the final solution was around 8% (by TGA measurements).

The thermogravimetric device used in these experiments is of type Perkin Elmer Diamond TG/DTA. The program temperature and inert atmosphere the program of temperatures and inert atmosphere is shown in the Table 2.

**Table 2      Temperature program and inert atmosphere**

Parameter	Value
Atmosphere	Oxygen
<b>Programming temperature</b>	
Untreated paper	From 35 à 600°C to 10°C/min From 600 à 900°C to 20°C/min Isotherm à 900°C during 5 min.
Treated paper	From 35 à 450°C to 20°C/min Isotherm à 450°C during 5 min. From 450 à 900°C to 10°C/min Isotherm à 900°C during 5 min.
Depots / residues	From 35 à 900°C to 10°C/min Isotherm à 900°C during 5 min.
Fountain solution	From 35 à 900°C to 4°C/min Isotherm à 900°C during 15 min.

Experiments were conducted at room temperature. A 100 mL buffered fountain solution added to a Cobb device (Figure 1) containing a 100 cm<sup>2</sup> surface of each tested sheet for a specific contact time from 0 to 10s. The treated sheet was pressed 2 times between blotters with a 10-kg metal roll to remove liquid excess. Sheet tested and fountain solution residues were collected for analysis.





**Figure 1 Cobb absorbcency testing device**

The contact angle is a technique in which a liquid interface meets the solid surface. We have measured the contact angle using the FTA 4000 Microdrop system (First Ten Angstroms). The contact angle is specific for any given system and is determined by the interactions across the three interfaces. The results are means of three four measurements.

Surface topography and roughness (Wyko NT1100 profilometer) were analyzed on treated and untreated sheet samples. Sheet roughness (at 980 kPa) and porosity (at 1960 kPa) were also measured by the PPS method (Labtech PPS analyzer).

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **Surface states of offset paper**

Understanding the base sheet parameters and surface additives coating can be used more cost effectively. The characterization and optimization of the base sheet parameters is necessary for developing desired final sheet properties. In particular, the knowledge of the base moisture, level of internal sizing and fillers, surface porosity and smoothness are needed.

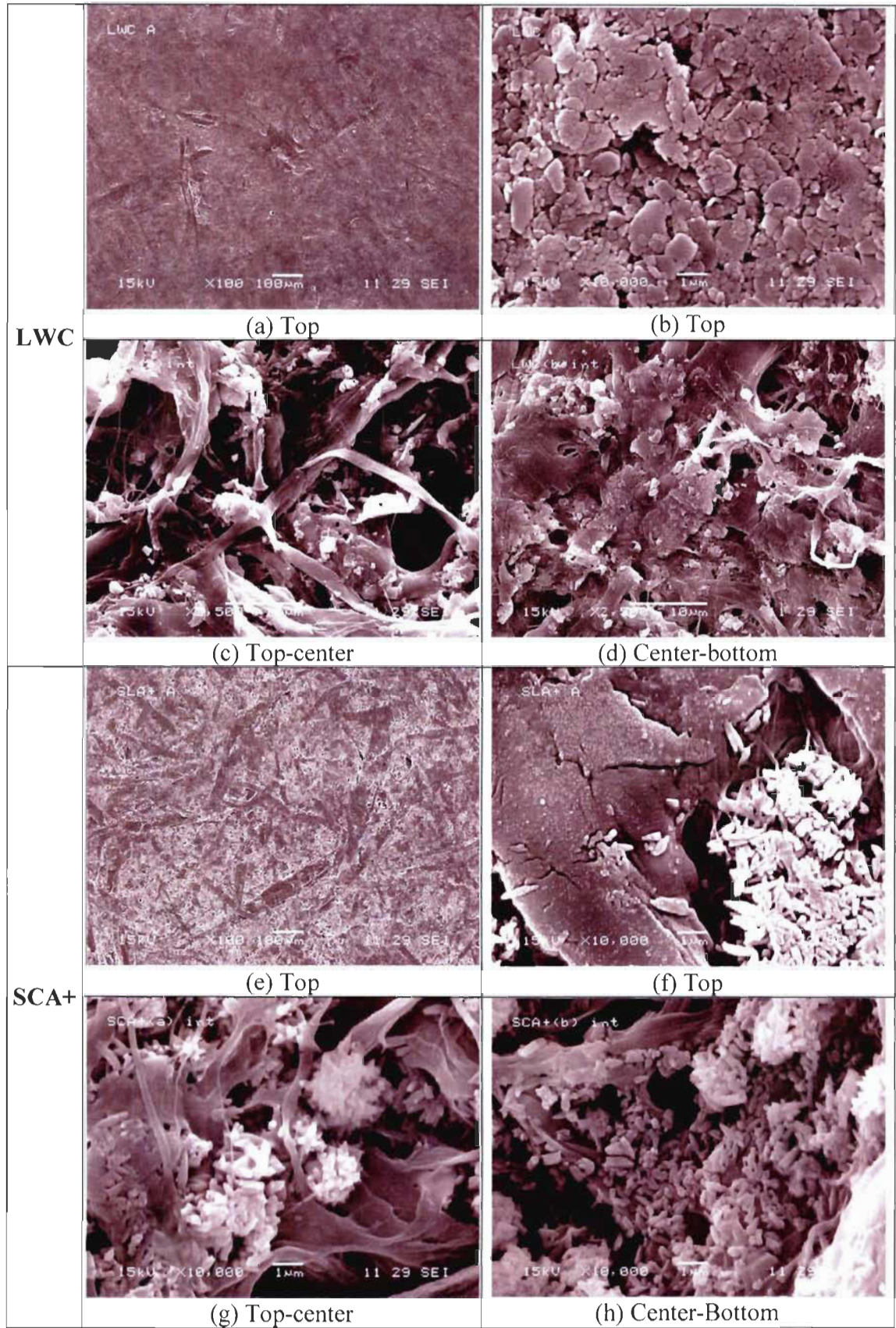
Figure 2 (a), (b) show the coating layer at different aggrandisement on the top surface. In Figure 22 (b), we observe many pores on the surface. The modern coating technology today uses fine pigments so-called ultrafine pigments. These ultrafine pigments produce a coating layer structure with a very large number of fine pores (Figure 2 (b)). Besides that, Figure 2 (b) and (c) show that the LWC sample is made of a coating layer

containing kaolin (no calcium carbonate), and a base sheet containing calcium carbonate (Figure 2 (c) (d)). Correlations between pores size distribution, pores volume and pores network geometry and connectivity of the coated paper, the optical characteristics and the printing ink paper interaction have been described in various publications [5]. Coating pigments with different particles size distributions, specific surfaces and shapes can be used to create different pores structure. In other words, ultrafine pigments give large fine pores. The resulting pores structure is highly interconnected impacting on the offset printability and generating different water and ink absorbency behaviour.

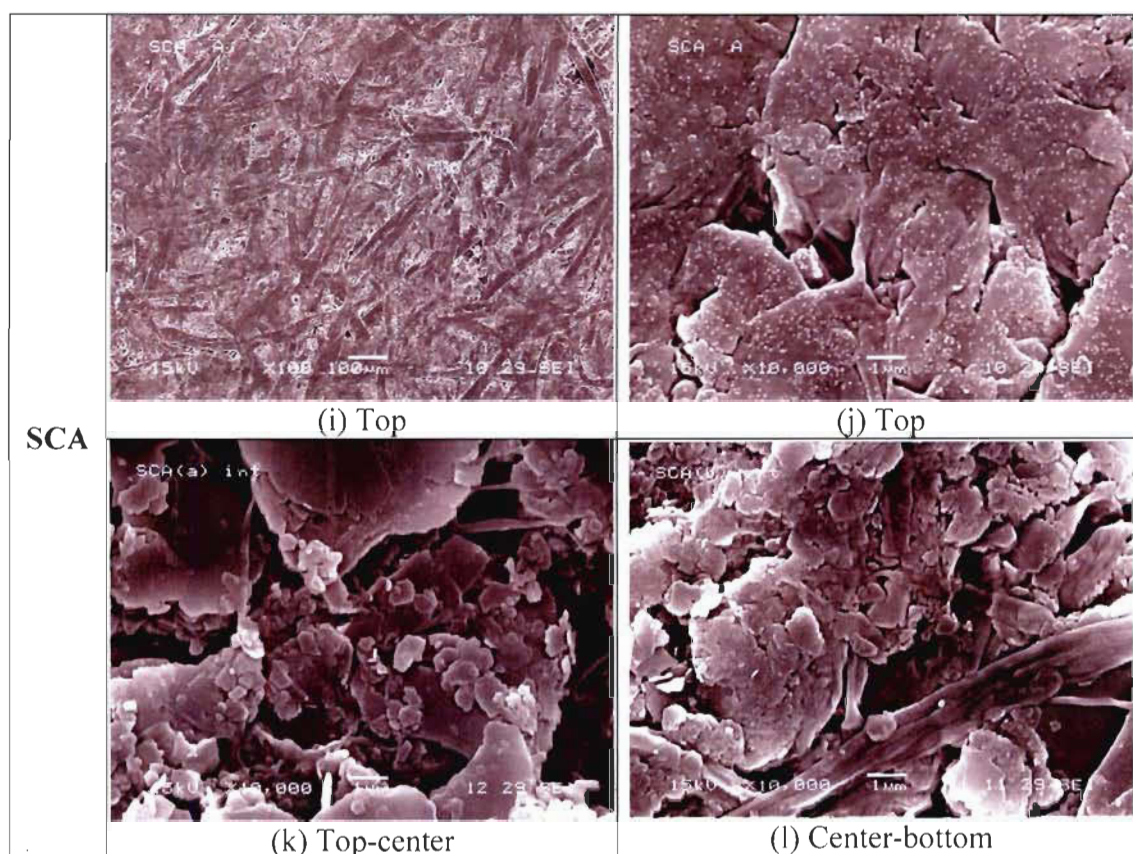
In the case of SCA+, Figure 2 (e) and (f) show the top of the surface at different aggrandisement where we see the PCC. On the other side Figure 2 (g) and (h) show the inner of the sheet where there are a scalenohedral PCC-filled SCA+ resulting in a finished sheet that was more open (more porous). Sheet porosity or void volumes has a strong effect on pickup, with a more open sheets or a sheets with a larger pore volumes forcing higher pickups of surfaces additives as noted by Kirk [6]. PCC-filler paper is distributed in the fibres network and on the surface.

Finally, in the case of SCA, we see in the Figure 2 (i) and (g) two images at different aggrandisement where the fillers is between the fibers network. The Figure 2 (k) and (l) illustrates that SCA is filled with a blend of kaolin and acicular or ground limestone (Ground Calcium Carbonate, GCC). The final size press formulation is highly dependent on the base sheets (density, porosity, sizing, etc.). Kaolin particles and GCC are evenly distributed in the fibres network. On the filled paper, kaolin particles and GCC are densely packed into the paper.

In a previous study, as predicted there [5] the capillary imbibition model should increase the ink setting rate as pores size increase. Very fine pores lead to the fast ink setting behaviour according to some researches [7-10]. Coated layer containing ultrafine pigments leads to rapid tack build-up, and then piling.







**Figure 2 SEM images of LWC, SCA+ and SCA**

### **Effect of acidic fountain solution PPS roughness/porosity of blanket after interacting blanket and**

We have measured PPS roughness and porosity of the blank blanket. We found zeros for both PPS roughness and porosity. On a similar way, we measured PPS roughness and porosity of blanket after interacting with the acidic fountain solution. We also found zeros for both PPS roughness and porosity. We conclude that the buffered acid fountain solution doesn't have any changes in physical properties of blanket PPS porosity/roughness after interactions with the buffered acid fountain solution.

### **PPS roughness and porosity measurements of paper after paper-IGT black ink interactions**

Roughness plays an important role in determining how a sheet will interact with its environment and a good predictor of the performance of a mechanical component. Controlling roughness and porosity of paper is crucial for the penetration of ink and

therefore print quality. When, we were interact IGT black ink with SCA, SCA+, and LWC sheet samples, thin films of IGT black ink on surfaces is decreased the physical properties like roughness only of LWC (Figure 3) roughness .on the contrary, the porosity of LWC, SCA and SCA+ are decreased after applying a thin ink film on the surfaces. There is a question that IGT black ink penetrated into the pores on the surfaces. In fact, the pores on the surfaces play the role of filtrate of the ink vehicle. Consequently, excessive absorption of the ink vehicle into the sheet pores may occur (Figure 4). Furthermore, it will be shown that PCC is very effective in raising the coefficient of friction of paper, one of the few types of filler that are capable of accomplishing this [11]. In this case, there is a competition between the penetration of ink associated with the permeability of the paper, and the spread on the sheet surfaces, which depends on the wettability, but also on the roughness.

The vehicle bearing ink pigments could be rapidly absorbed by the paper containing more porous, and increasing the viscosity, and then ink tack. The ink on paper, which normally would have a lower viscosity, becomes sticky [12]. At the same time, the paper absorbs the fountain solution more easily, thus reducing its effectiveness. The ability to protect and clean the non-image areas decreases. The combined effects of these two phenomena disturb the hydrophobic/hydrophilic balance prevailing at the rollers train. The process continues until the ink will start to stick and adhering to the blankets of the third unit and sometimes to the fourth unit printing (yellow). In this case, printing with an ink that is significantly lower than intended can lead to several different problems, first delivery from a bulk handling system can become difficult as viscosity increases at lower temperature. Hence, an environment favourable to piling is created.

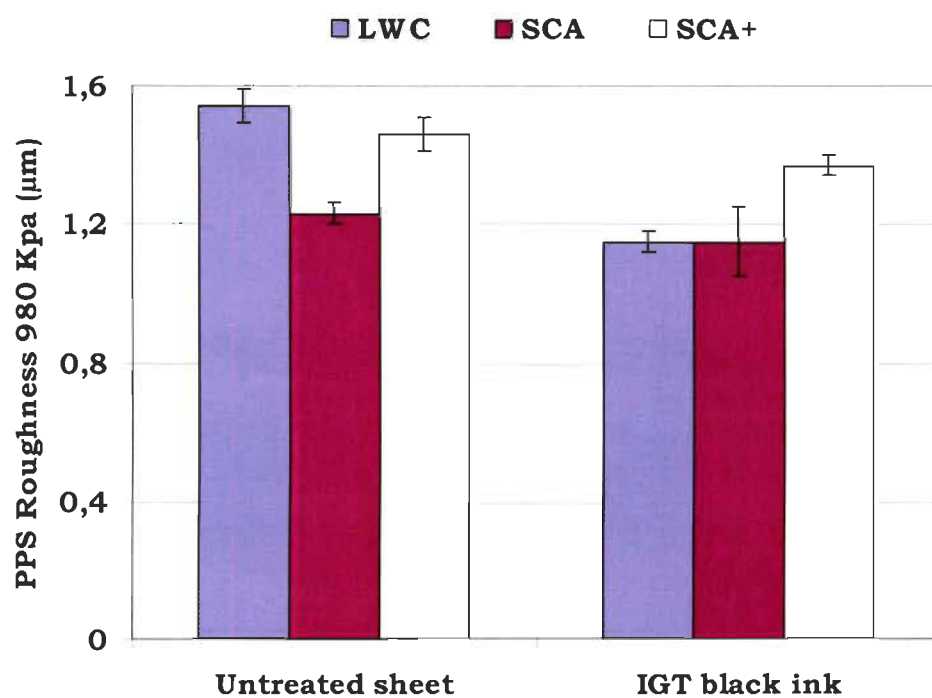


Figure 3 PPS roughness measurements after IGT black ink-paper interactions

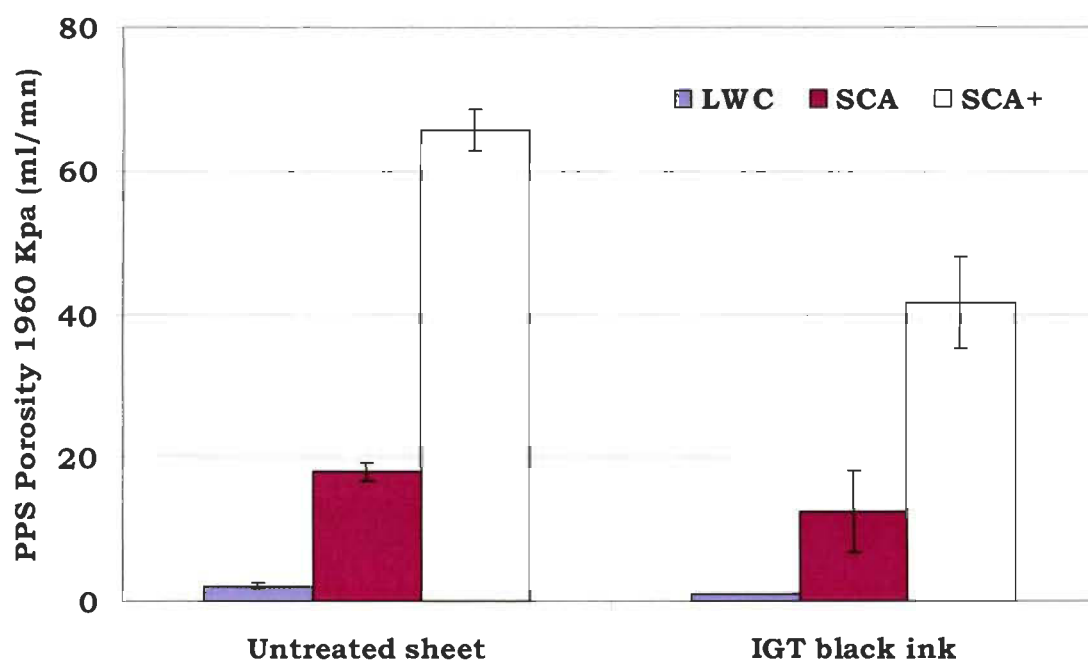
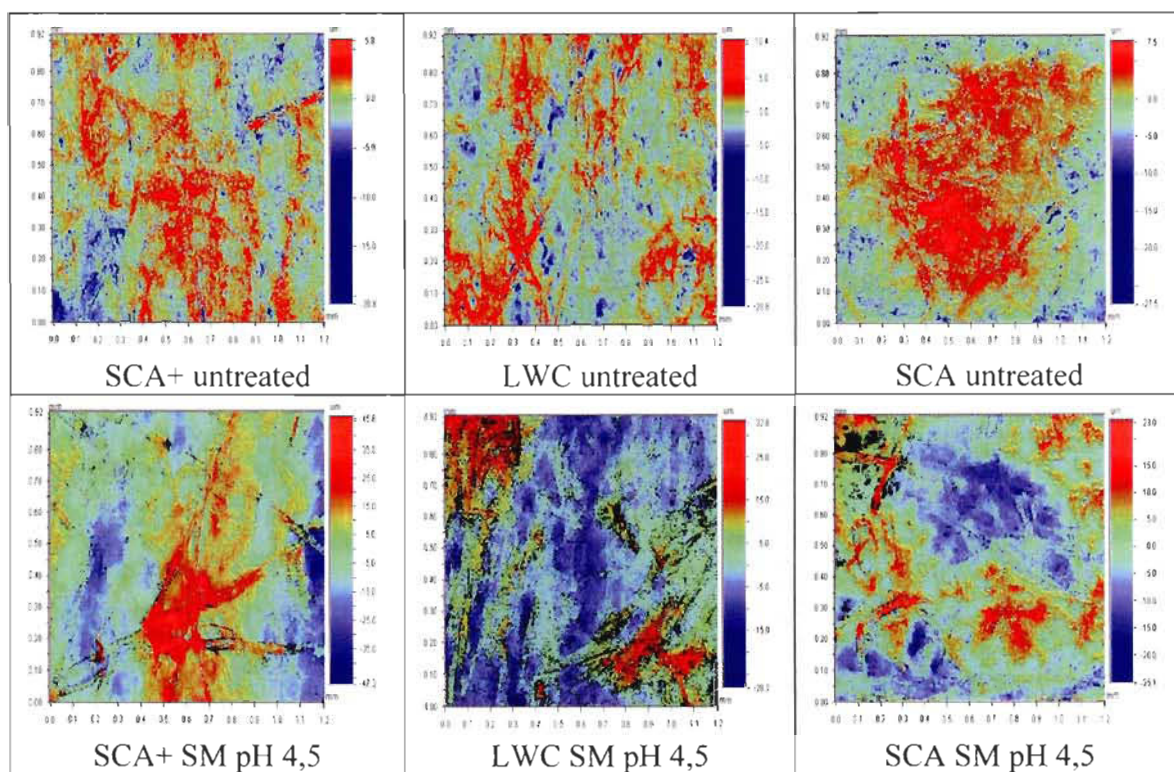


Figure 4 PPS porosity measurements after IGT black ink-paper interactions

### Analysis of surface topography

When the paper interacts with the fountain solution even during a short time (in less than 10 second), many changes are happened on the surface beside chemical composition. Among these changes, irregularities, and deviations are appeared on the surfaces of SCA+, LWC and SCA. Irregularities on such surfaces form nucleation sites. Consequently, high tack of offset ink could detach easily harmful substances from the surfaces. These irregularities and deviations are results of dissolving fillers and coating matters from the paper. In the Figure 5, red color indicates the upper surface, and blue color the lower surface.



**Figure 5 Topography and roughness of untreated and treated sheets**

There are many changes on the surface. Among then, it is obvious that the change concerns sub-micron roughness. This change is not only concerning the substrate swelling or migration of coating constituents and fillers, but also to the presence of the surfactants presents in the fountain solution on the surface. In a previous study [13], AFM topography and phase images of the paper show adsorbed surfactants presents in the fountain solution. Besides that, they also show some pores between the particles or

cavities can be seen. The surfactants were randomly located on the surfaces as aggregates.

### **Initial contact angle measurements**

This research was undertaken the contact angle measurements of SCA+, SCA, and LWC sheet samples. A simple, yet fairly accurate method of measuring the dynamic contact angle the static equilibrium contact angle of a solid/liquid interface is presented. The surface chemical changes after buffered fountain solution application was verified with contact angle measurements. These were changes in the post-wetting paper properties, particularly, when a buffered acid fountain solution containing surfactants was applied to the sheet samples.

### **Interactions between paper and buffered fountain solutions**

When SCA+, SCA and LWC sheet samples and the buffered fountain solutions interact, we found that the acidic fountain solution are affected the structures of these sheet samples (Figures 6, 7 and 8). When, we dropped deionised water on the sheet samples, an excessive absorption occurs on the sheet surfaces, especially, with PCC/GCC-filled SCA+/SCA. This shows that the buffered acid fountain solution destroys the PCC-filled between the fibers network, and then the bulk of porosity are increased. Hence, the contact angles may be influenced by the surface porosity of the coatings layers and surfaces PCC/GCC-filled SCA+/SCA or the expected contact angles of heterogeneous surfaces may not be a simple function of the surface compositions. In a previous study [13], on the outermost surface [14], with ToF-SIMS elemental characterization gives information about molecular species present. It illustrates a deposit of surfactants on the paper surface. In addition, the size of aggregates on the paper surface increases with increasing the length of the hydrocarbon chain [15].



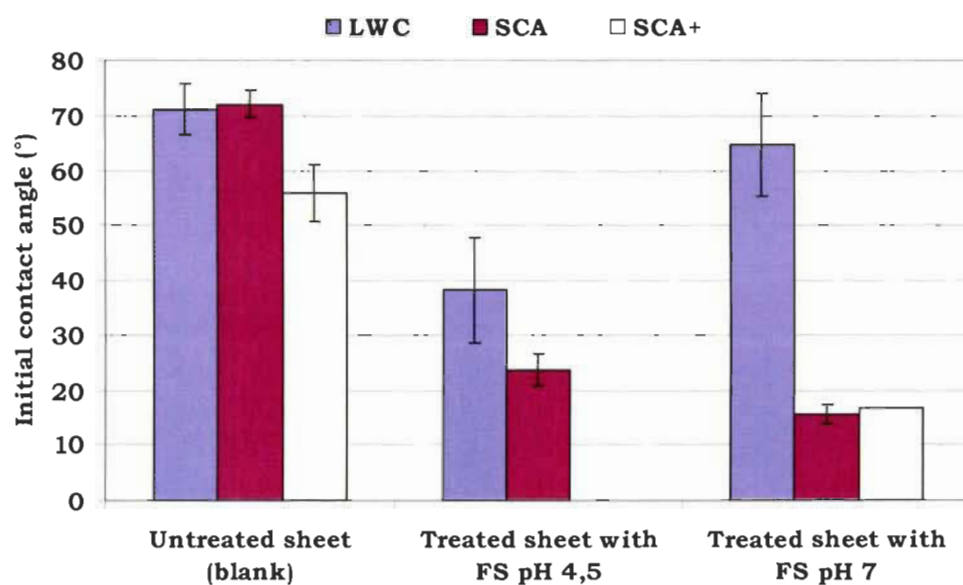


Figure 6 DI H<sub>2</sub>O droplets on sheets after paper-fountain solution (FS) interactions

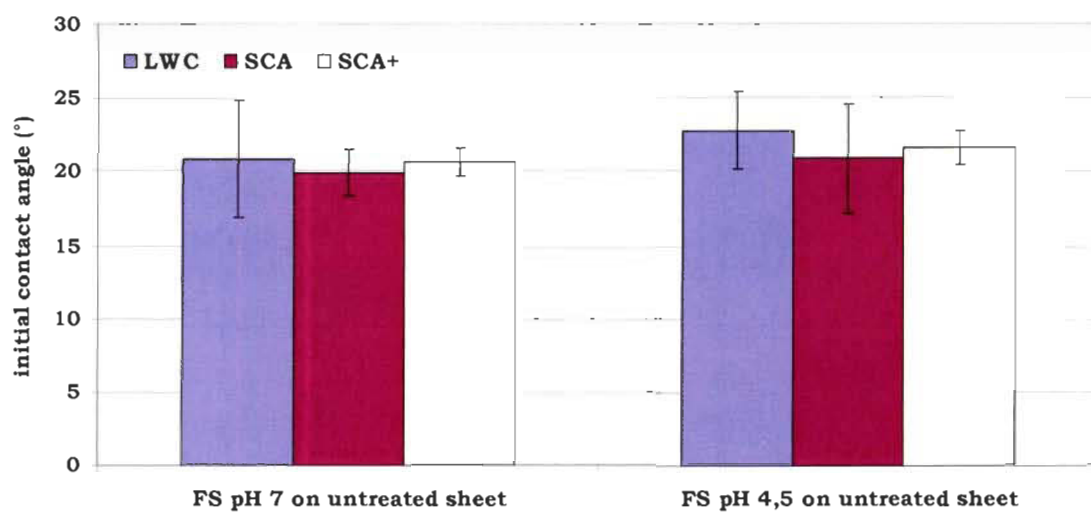
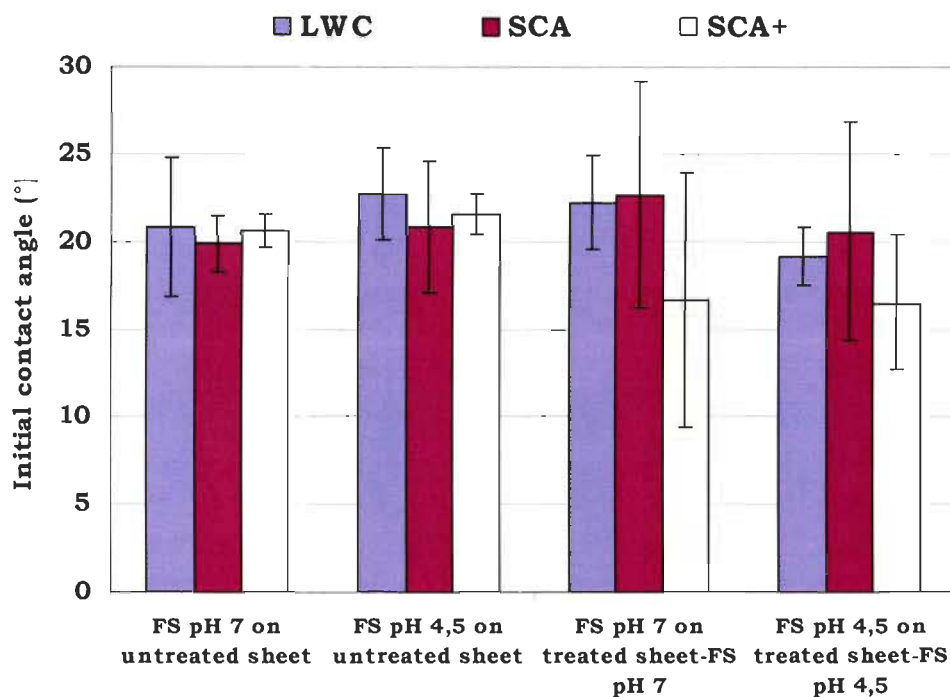


Figure 7 Interactions between paper and fountain solution droplets

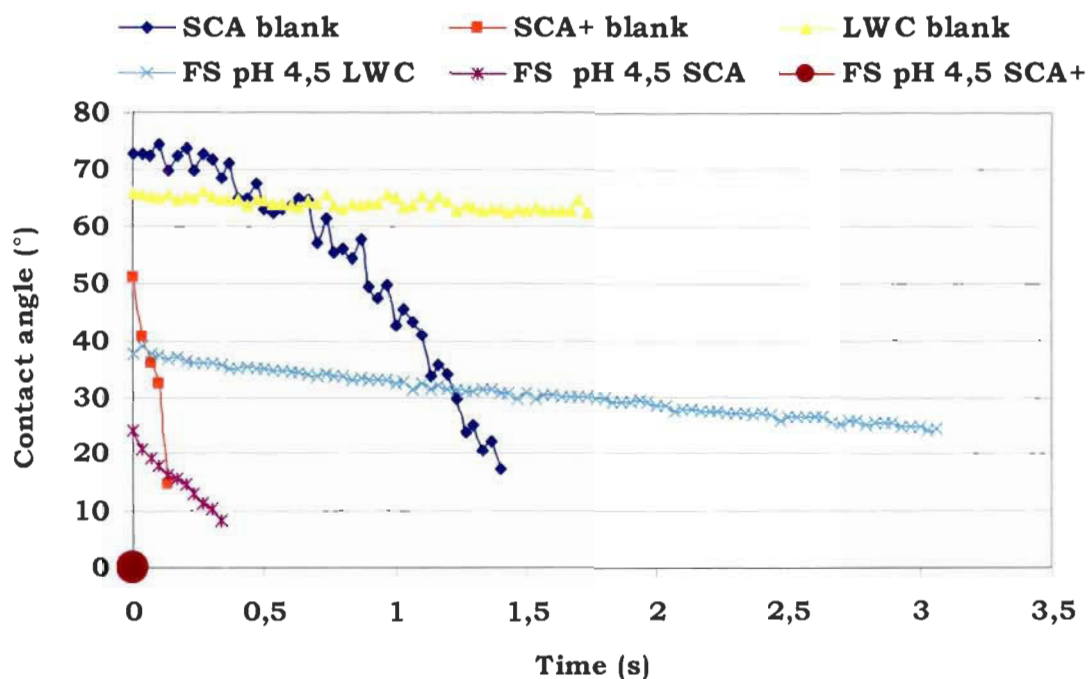


**Figure 8** Fountain solution (FS) droplets on sheets after paper-FS interactions

#### Contact angle measurements as a function of time

Measuring the contact angles of liquids resting on paper surfaces [16] is a well-known method of studying wetting phenomena.

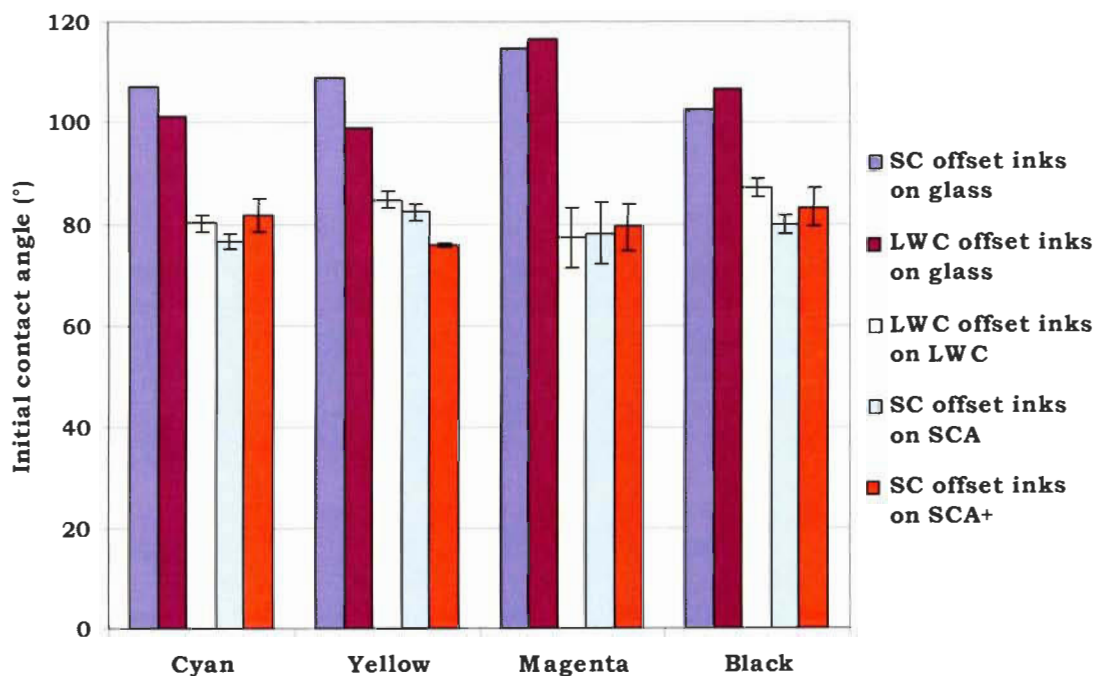
There are competitions between paper permeability and surface spread, which depends on the wettability and roughness of paper surface (Figure 9). Accordingly, a significant decrease of contact angle is due to the absorption of fountain solution on sheet surfaces. Contact angle is influenced by the roughness/porosity of surface state. Thus, the decrease of contact angle due to absorbency of water into pores of SCA, SCA+ and LWC sheets. The very fine pigments (GCC/Kaolin blend) give large number of gaps and ultrafine pores on the surface paper. Consequently, this structure leads to excessive absorption of the fountain solution. Besides that, the buffered acid fountain solution dissolves completely more of the calcium carbonate from the paper.



**Figure 9** Change in the contact angle vs. time of deionized (DI) water droplet on paper

#### Interactions between offset inks and paper

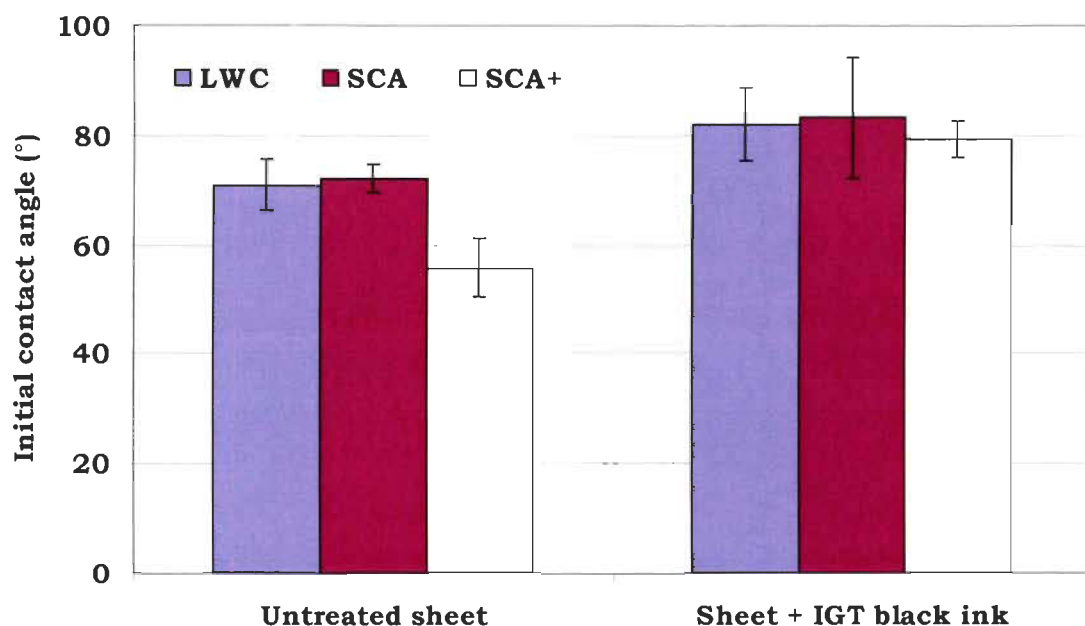
To highlight the ink absorption by the paper, first we put a thin layer of ink on a hard substrate such as glass and on SCA, SCA+, and LWC sheet samples (Figure 10). In this experiment, we find that these sheets absorb more ink than on the hard surface. A more open, absorbent substrate may accelerate ink setting and increase the rate of accumulation. SC paper containing clustered precipitated calcium carbonate (PCC) and ground calcium carbonate (GCC) suggests that the pores structure of the paper plays a critical role. It proves again that the paper may absorb a lot of ink between the fibers network. That is to say that the paper may play a filtrate role of ink vehicle. Relatively, porous substrates also absorb the fountain solution more rapidly, potentially reducing its effectiveness in cleaning the non-image area.



**Figure 10 Interactions between offset inks and paper**

#### **Interactions between IGT black ink and paper**

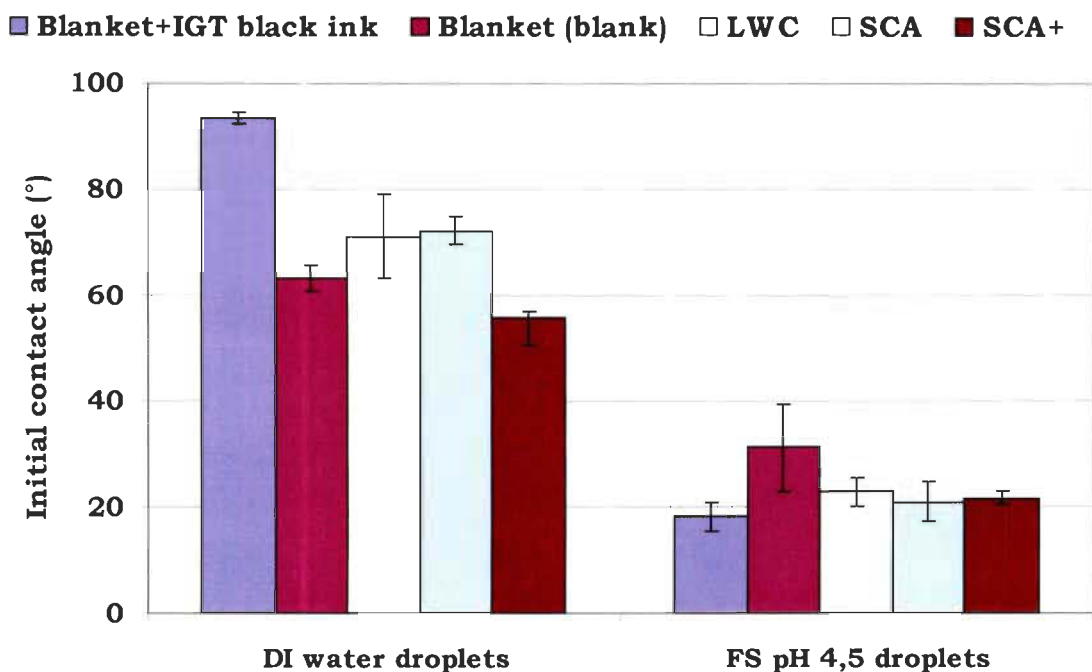
The blanket is a master piece in offset lithography and an essential component of printing process. We interact, this time, the blanket, IGT black ink and the fountain solution (Figure 11). At first, we deposited a thin film of ink on the sheet samples SCA, SCA+ and LWC through the press to test IGT. We found that the ink film is adsorbed easily on the paper surface. That means the ink components; in particular, the ink vehicle penetrates easily through the fibers network. And then, the deionized (DI) water absorption is decreased. In this case, the interaction between SCA, SCA+, and LWC sheets and the ink is not sound and safe of problems. The emulsification could be more important between the buffered acid fountain solution and the ink.



**Figure 11** DI H<sub>2</sub>O droplets after paper-IGT black ink interactions

#### **Interactions between blanket, IGT black ink, acidic fountain solution and paper**

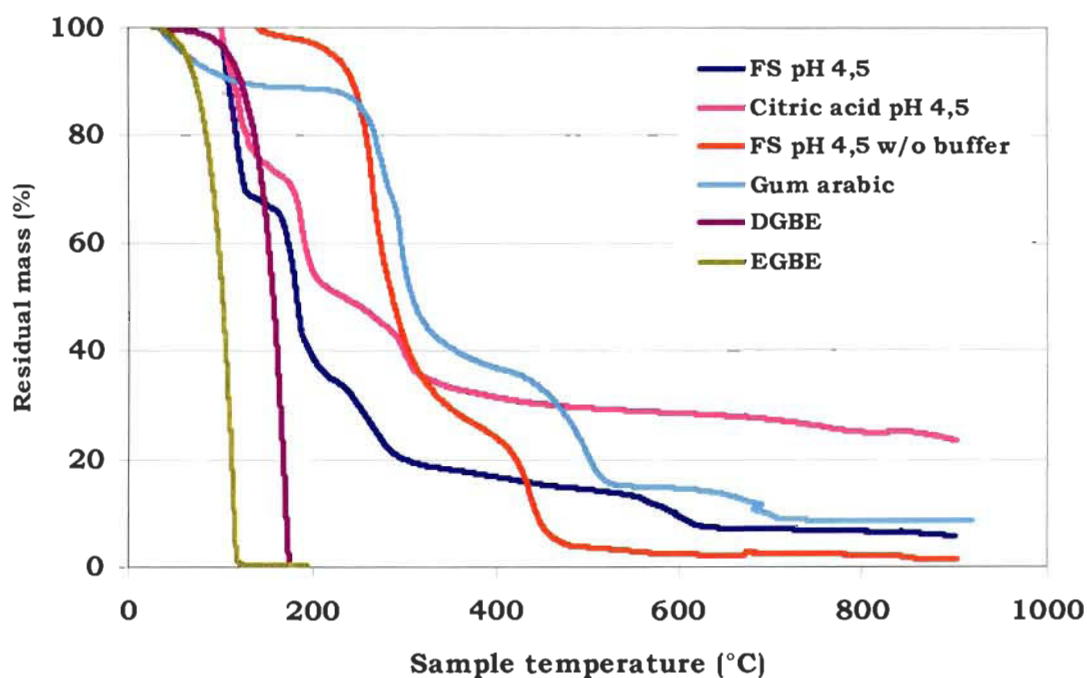
In order to compare the effects of buffered acid fountain solution on blanket, SCA+, SCA, LWC sheet samples and the ink, we have interacted all of them with deionised (DI) water and the buffered acid fountain solution (Figure 12). We found that the penetration of DI water on blanket and into the sheet samples is not the same when we have used acidic fountain solution droplets. These experiments showed that the acid fountain solution runs very strongly on both surfaces of the blanket and paper. We can say that the fountain solution pH has greatly influenced the blanket structure, ink, and SCA+, SCA, LWC sheets. The interactions between the ink and the fountain solution depend basically on molecular interactions between different components present in the fountain solution and the ink. These components include surface active compounds in the fountain solution such as surfactants as well as components in the ink where the alkyd resin plays an important role [17].



**Figure 12 Interactions between blanket-IGT black ink-fountain solution (FS)-paper**

#### **Thermogravimetric analysis (TGA)**

The analyses of the compounds of the buffered acid fountain solution with TGA have given results in Figure 13. The curves of EGBE (Ethylene Glycol Butyl Ether) as a solvent and DGBE (Diethylene Glycol Butyl Ether) as a cosolvent show that they evaporate around 200°C. The gum arabic that is a natural polymer its decomposition occurs over 300°C. Besides that, the gum arabic contains a small fraction of volatile components. The gum arabic protects the non-image plate, prevents oxidation and desensitizes the non-image (protects against the ink). It is a film-formation agent. The gum arabic is a highly branched polysaccharide acid that comes in the form of mixtures of salts of potassium, magnesium and calcium. The TGA curves of citrate buffer (typical citrate curve) and acidic fountain solution (pH = 4,5) are similar. The contribution of others fountain solution components is not significant.



**Figure 13** Thermogravimetric curves of fountain solution components.

#### TGA analysis of paper-buffered fountain solutions and DI water interactions

Analyses of sheet samples before and after interactions with deionized water and buffered fountain solutions in less than 10s contact time. The Figure 14 represents that the buffered fountain solution removes the PCC from the side of LWC where it was applied. And this phenomenon can occur on the SC surfaces. Figure 15 shows clearly that buffered fountain solutions remove the GCC from the side of SCA and Figure 16 shows the removal of PCC from SCA+. The changes happened into the sheet samples ascribed not only to substrate swelling or migration of constituents, but also to the change of porosity and sub-micron roughness due to the presence of surfactants onto the surface. High ionic strength could accelerate the detachment of coating constituents and fillers from LWC, SCA and SCA+.

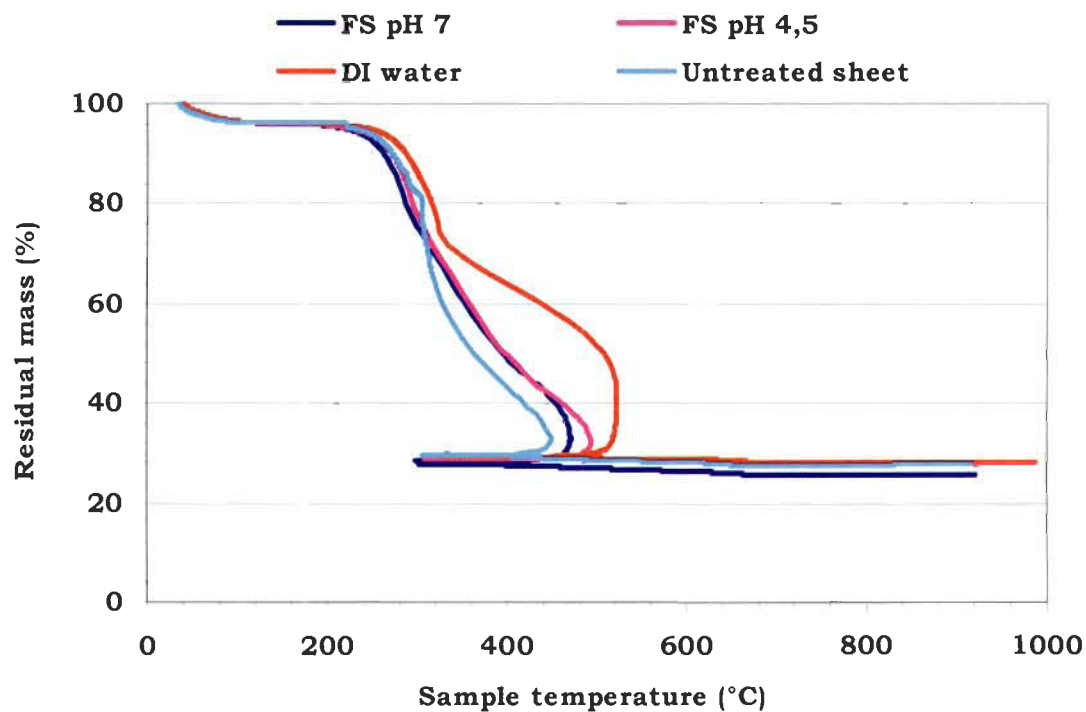


Figure 14 Lightweight coated paper (LWC)

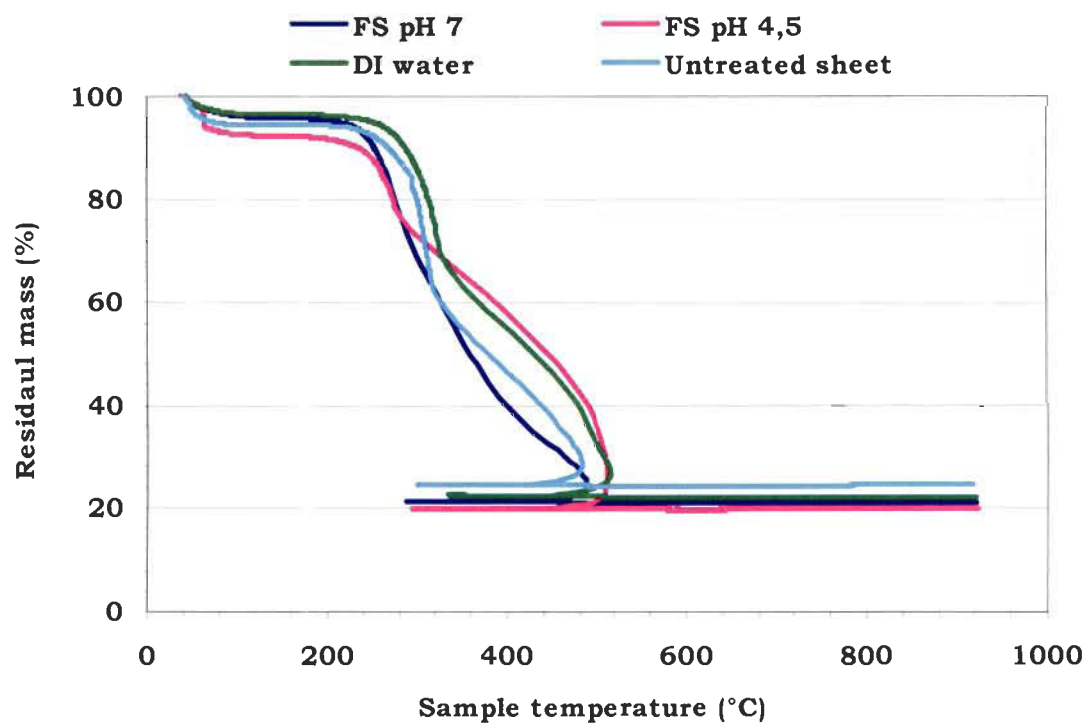
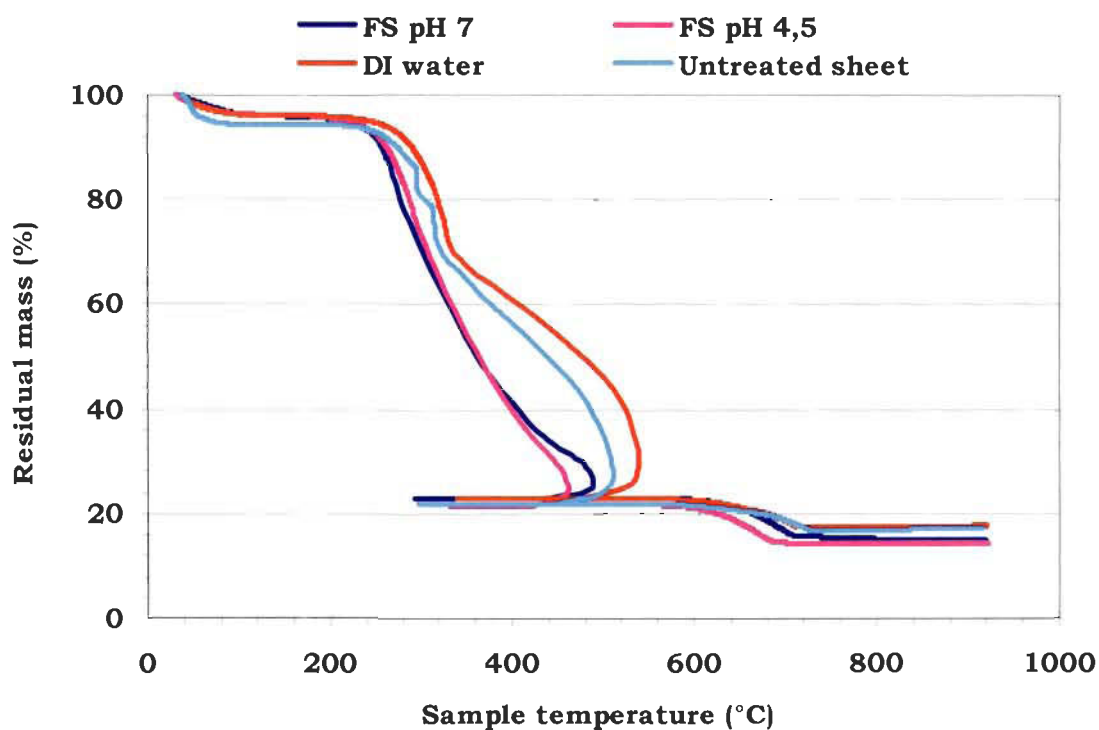


Figure 15 Supercalendered A paper (SCA)





**Figure 16 Supercalendered A+ paper (SCA+)**

**TGA analysis of dissolved material (deposit) in acidic fountain solution after their interactions with paper**

Analysis of paper-acidic fountain solution interactions in less than 10s contact time, after a while deposits are formed into fountain solution residues. The TGA analysis of deposits formed in the dissolved material extracted by the acidic fountain solution (pH = 4,5) after the contact with the paper in a short time. We found an amount of calcium (detected between 700-760°C) in all deposits of LWC, SCA, and SCA+. However, we didn't find any citrates are detected at 600°C (Figure 17). We approached this phenomenon because at the inner of SCA, SCA+ and LWC samples, higher fibers swelling with acidic fountain solution caused a more important release of fillers and other constituents in these papers which are shown in Figures 18, 19 and 20, respectively. Consequently, more deposits are formed into the acidic fountain solution residues because of the migration of coating constituents and filler compounds from LWC, SCA+ and SCA sheet samples to the acidic fountain solution. The reason is a change in the surface and inner composition of sheet samples was observed after

application of buffered acid fountain solution. After the disappearance of the fillers and constituents, vacant sites and gaps appeared in the sheets.

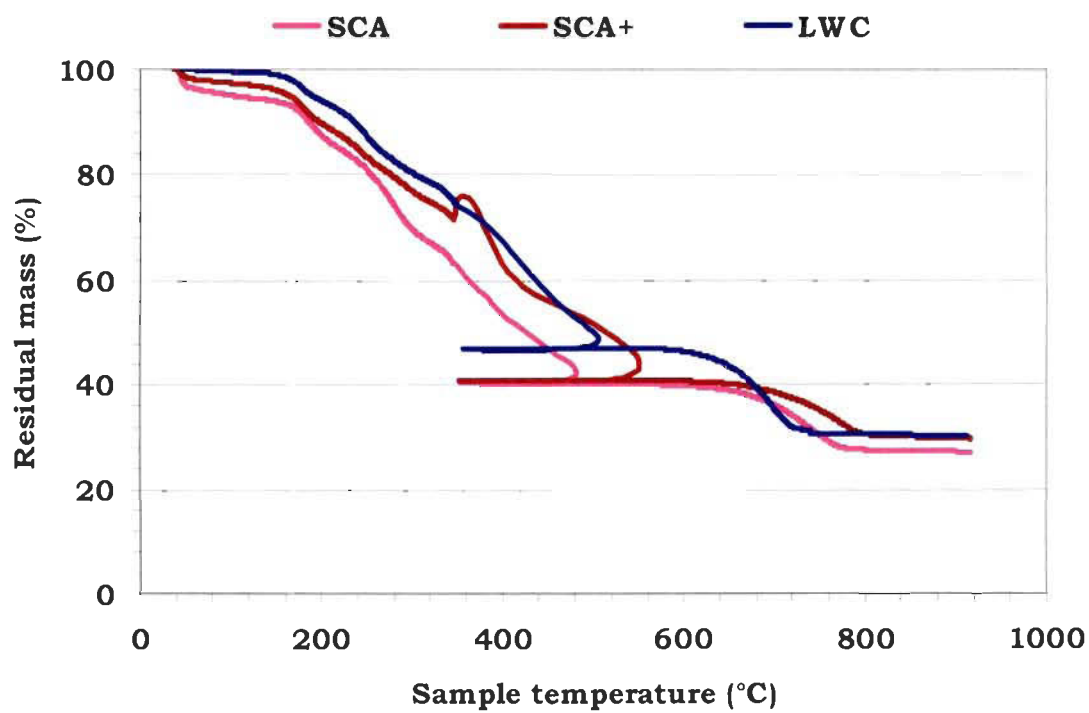


Figure 17 Acidic fountain solution deposits

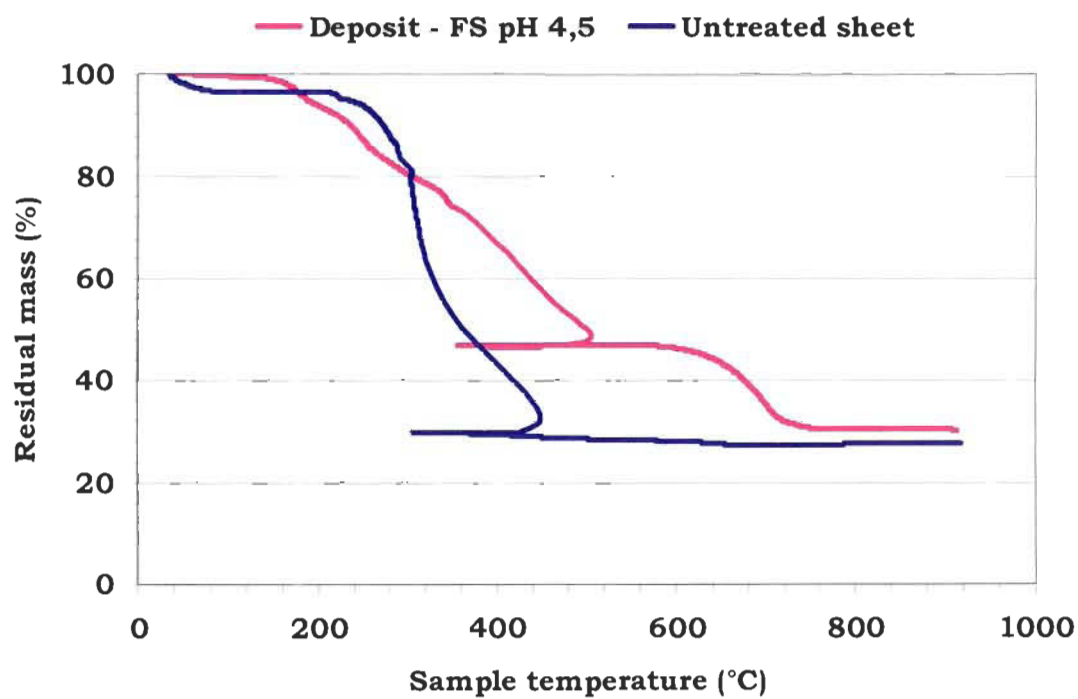


Figure 18 LWC – Acidic fountain solution deposit

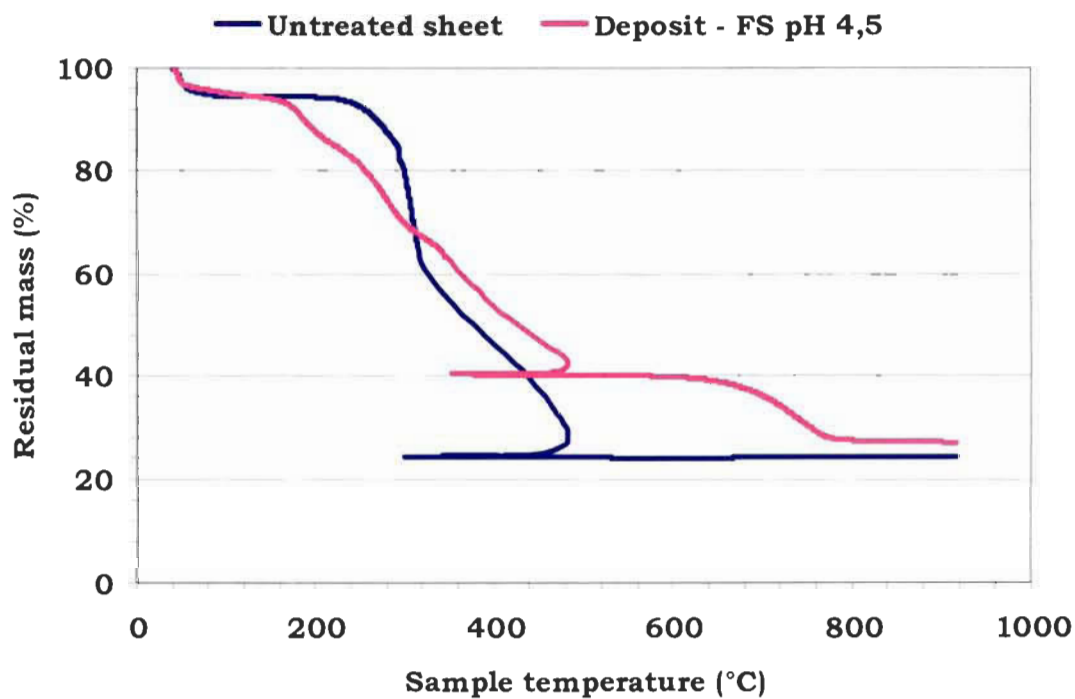
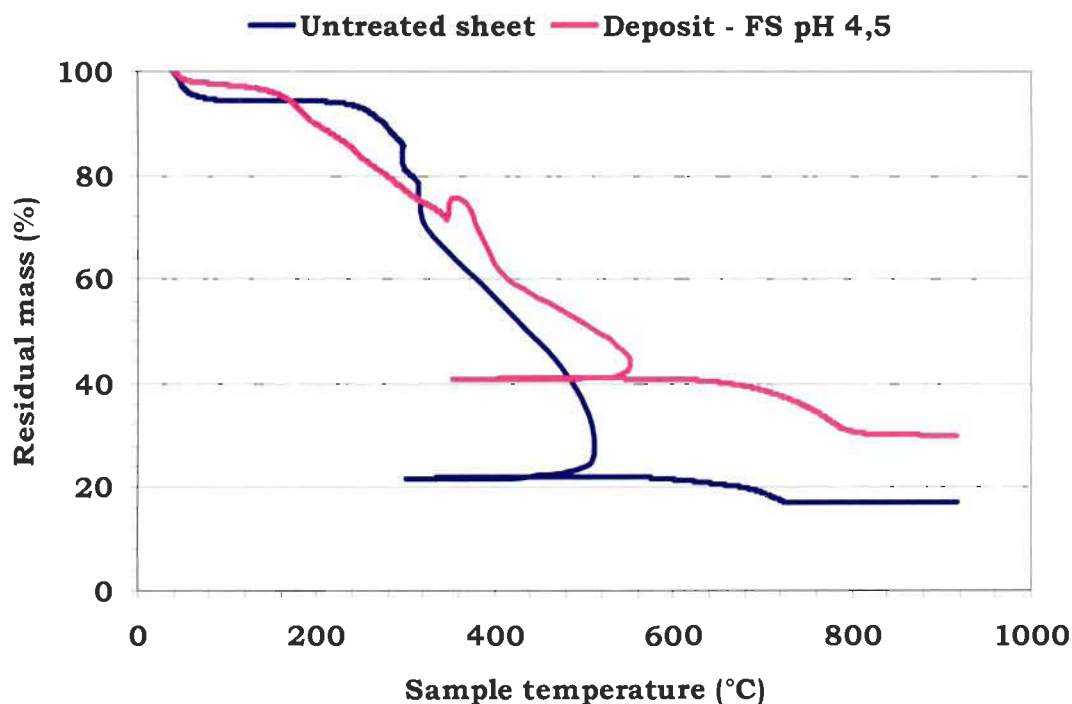


Figure 19 SCA – Acidic fountain solution deposit



**Figure 20** SCA+ - Acidic fountain solution deposit

## CONCLUSIONS

The main conclusions of this study can be summarised as follows:

- Buffered acid fountain solution is a principal parameter in piling
- Fountain solution pH dissolved completely calcium carbonate from the paper in less than 10s contact time
- After a while, deposits formed in the fountain solution residues
- These deposits are composed of several metals, especially calcium as a citrate salt
- High ionic strength could accelerate the detachment of PCC and kaolin particles from the paper

The buffered acid fountain solution is a principal factor in piling because of the removal of the calcium PCC/GCC-filled supercalendered paper and coated layers, and then

liberates  $\text{Ca}^{2+}$  ions. The removal of calcium carbonate was greater with acidic fountain solution, indicating the harmful pH effect. This effect of pH is likely mitigated by the presence of other fountain solution compounds. Consequently, the dissolved  $\text{Ca}^{2+}$  ions will cause other problems on the press, including increasing of conductivity. This problem of conductivity increasing is potentially harmful to the ink/water/balance and precipitation of insoluble calcium salts (like calcium citrate) by reacting with fountain solution compounds. The ink/water/balance could be perturbed, and then promotes the piling. Therefore, the print quality will be deteriorating. Besides that, even a buffered fountain solution with a pH surrounding the neutral (where carbonate solubility is minimal) will still remove a considerable amount of carbonate.

A paper designed to give good print quality is very desirable. Knowing which factors governs paper-fountain solution-ink interactions and ink setting rate is a valuable tool in designing new grades of paper which have improved ink gloss and press runnability. This new way of interpreting paper filler and porosity should help paper mills work with pigment, coating surface and binder suppliers to engineer paper structure to achieve those qualities.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for financial support of this work. The technical help of Agnès Lejeune (SEM images), Josée Doucet and Michel Paquin was also greatly appreciated.

## REFERENCES

- 1 A. Chami Khazraji, S. Bélanger, P. J. Mangin and F. Brouillette, **Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography**, Proc. 61st Annual Meeting of the Technical Association of the Graphic Arts, New Orleans Louisiana, USA, pp. 234-244 (2009).

- 
- 2 Ali Chami Khazraji, François Brouillette, Patrice J. Mangin, **Physicochemical Study of Factors Inducing the Piling in Heatset Offset Lithography – Characterization of Sheets Treated with Fountain Solutions**,
  - 3 Ali Chami Khazraji, François Brouillette, Patrice J. Mangin, **Dissolution of detrimental Material from SC and LWC Sheets by Heatset Offset Fountain Solutions**,
  - 4 Zohuriaan, M.J., Shokrolahi, F., **Thermal studies on natural and modified gums**, Polymer Testing 23 (2004) 575-579
  - 5 Preston, J. S., Elton, N. J., Legrix, A., Nutbeem, C., Husband, J. C., **The role of pore density in the setting of offset printing ink on coated paper**, Vol. 1: N. 3, p. 3-5, TAPPI Journal, may (2002).
  - 6 Kirk, D., C., Jr., Southern Pulp & Paper Manufacturer, 8 (10): 84 (1967)
  - 7 Donigian, D. W., Ishley, J. N., Wise, K. J., TAPPI J., 81(5):163 (1997)
  - 8 Desjumeaux, D., Glatter, T. P., Bousfield, D. W., Donigian, D., Ishley, J., Wise, K. J., **Influence of Pigment Size on Wet Ink Gloss Development**, TAPPI 1997 Advanced Coating Fundamentals Symposium Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, Georgia, USA, p. 155
  - 9 Preston, J. S., Daun, M., Nutbeem, C., Jones, A., Wochenbl, F., Papierf, 5, 252, (2000)
  - 10 Preston, J. S., Nutbeem, C., Parsons, J., Jones, A., Paper Tech., 42, 33, (2001)
  - 11 Ain R. L., and Laleg, M., **Mill experiences with AT<sup>TM</sup> precipitated calcium carbonate (PCC) in papers containing mechanical pulp**, 98:12 (1997), Pulp & Paper Canada

- 
- 12 Bhoomkar, M. M., and Likhite, P., B., and Navale, L., G., **Experimental Investigation and Modification in Inking rollers of Offset printing to Achieve WCM Approach in Small and Medium Scale Printing Industries**, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 2(6), (2007).
  - 13 Tåg, C–M., Pykönen, M., Rosenholm, J. B., Backfolk, K., **Wettability of Model Fountain Solutions: The Influence on Topo-Chemical and -Physical Properties of Offset Paper**, Journal of Colloid and Interface Science, 330:428-436 (2009).
  - 14 Dalton, J. S., Preston, J. S., Heard, P. J., Allen, G. C., Elton, N. J., Husband, J. C., Colloids Surf. A 205(3):199-213 (2002).
  - 15 Jönson, B., Lindman, B., Holmberg, K., Kronberg, B., **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**, Wiley, New York, 1998
  - 16 Young, T., Trans, R., Soc. London 95 65-87 (1805).
  - 17 Wickman, M., Hallstensson, K., and Strom, G., **Effect of Printing Ink Binder Composition on Emulsification of Fountain Solutions**, Journal of Pulp and Paper Science, Vol. 23, N. 4, 167-173 (1997).

#### **6.4 Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography**

**A. Chami Khazraji**, S. Bélanger, P. J. Mangin and F. Brouillette, **Contribution of the Magenta Pigment to Calcium-Induced Piling in Web Offset Lithography**, Proc. 61<sup>st</sup> Annual Meeting of the Technical Association of the Graphic Arts, Nouvelle-Orléans LA, pp. 234-244 (2009).



## CONTRIBUTION OF THE MAGENTA PIGMENT TO CALCIUM-INDUCED PILING IN WEB OFFSET LITHOGRAPHY

A. Chami Khazraji, S. Bélanger, P. J. Mangin and F. Brouillette

### ABSTRACT

It is known that one of the many factors promoting the formation of piling is the presence of calcium ions. Besides calcium carbonate filler, one of the potential sources of these detrimental ions is the Lithol Rubin molecule present in the magenta ink. Our objective was to determine the effect of chemical conditions on the potential contamination of the blanket and the wetting solution system by calcium ions present in the magenta pigment.

We have used an ion selective electrode to measure the release or uptake of calcium by Lithol Rubin at different pH values and at different ionic strengths. The objective being to try and recreate the same conditions present in a web offset press. We have used a conductometric titration protocol to determine the amount of both carboxylic and sulfonic acid groups present in the Lithol Rubin sample. We have also characterized impurities that could interfere with the ion selective electrode using ICP-OES and the potential presence of free calcium ions.

Results indicated that as the pH was lowered, the amount of free calcium in Lithol Rubin solutions was rising. The effect of the ionic strength was more complicated: release or uptake of calcium have been observed depending on reaction time. Based on these results, we have concluded that high ionic strength and low pH conditions could promote the dissociation of the Lithol Rubin-calcium complex and the formation of deposits on blankets and in the wetting solution system.

---

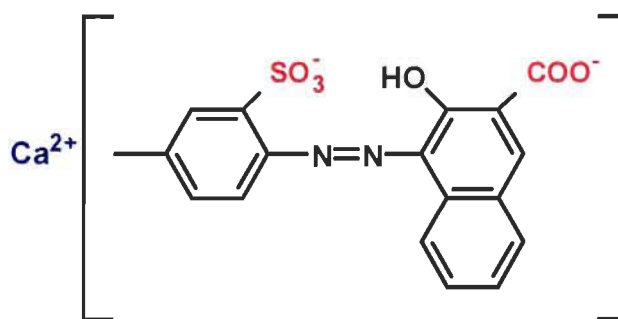
\* Integrated Pulp and Paper Center, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada

## INTRODUCTION

Piling, which is defined as a buildup of unwanted material on the surface of a lithographic blanket, is a significant problem for many web offset printers. It is known that one of the many factors promoting the formation of piling is the presence of multivalent ions. These ions, in particular calcium, play an important role in the formation of insoluble precipitates which can lead to piling on blankets. There are many potential sources of calcium ions in the offset process. The most obvious one being the calcium carbonate used as filler in some supercalendered paper grades. However, there are also some other sources that need to be studied more closely. Among them, one potential candidate is the magenta pigment which contains two types of calcium ions:

- Structural calcium which is an integral part of the structure of the pigment.
- Excess free calcium which comes from the conversion of the pigment from the protonated to the calcium form.

As it can be seen from Figure 1, the magenta pigment, also called Lithol Rubin, is the calcium salt of 3-hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)azo]-2-naphthalene carboxylic acid. It contains two acidic groups, a sulfonic acid and a carboxylic acid, that are neutralized by a calcium ion.



**Figure 1. Chemical structure of Lithol Rubin, the magenta pigment (3-hydroxy-4-[(4-methyl-2-sulfophenyl)azo]-2-naphthalene carboxylic acid calcium salt)**

Even though it has already been suggested that the magenta pigment could release calcium under certain conditions, its effective contribution to the total amount of calcium in the offset process has not been clearly established yet. Many factors like pH and ionic strength in the wetting solution system could have a significant effect on the amount of calcium ions released by the magenta pigment. Therefore, our objective was to determine the potential contamination of the blanket and the wetting solution system by calcium ions present in the magenta pigment.

## **MATERIAL AND METHODS**

### **Chemical used**

The magenta pigment used in this study, Lithol Rubin BCA, was obtained from TCI America. It has a purity of 87.2% (determined by UV-Visible spectroscopy). The standard calcium solution (PlasmaCal 1000  $\mu\text{g/L}$ ) was obtained from SCP Science. The ionic strength of solutions was adjusted with either 0,1N NaCl for conductometric titrations or 4,0M KCl for all other experiments.

Free soluble calcium concentration and pH were measured with a Mettler Seven Multi pH / ion meter equipped with an ionic expansion unit and a Mettler DCA240-Ca calcium combination ion selective electrode (ISE).

### **Characterization of the Lithol Rubin sample**

As it was mentioned earlier, a typical magenta pigment can contain structural and free excess calcium. The total amount of calcium in the pigment was measured by acidic microwave digestion of the pigment and ICP-OES analysis. The maximum amount of structural calcium was calculated from the number of acidic groups on the molecule as determined by conductometric titration. Free calcium, if present, could be calculated by difference.

The determination of the amount of carboxylic and sulfonic acid groups in the pigment was measured by conductometric titration using a similar method to the one developed

by Katz et al. (1984) for the titration of pulp samples. The method is based on the relative strength of carboxylic and sulfonic acids.

### Release of calcium: Effect of pH and ionic strength

It is well known that the potential difference measured between a reference electrode and an ISE is related to the activity of the ion of interest and not to its concentration. In consequence, changing the ionic strength of a solution will change the response of an ISE to that solution even if the concentration of the measured ion, calcium in this case, remains the same. When taking measurements at different ionic strengths, as it is the case in this study, one would have to standardize the membrane response at all ionic strength levels studied. To avoid this problem, we have first measured the ISE response to a standard  $\text{Ca}^{2+}$  solution with increasing ionic strength up to 0,1M. Then, we have measured the response of the same ISE to a Lithol Rubin solution in the same ionic strength range. By doing so, we have obtained two curves:

- ISE potential against ionic strength for the standard calcium solution
- ISE potential against ionic strength for the Lithol Rubin solution

By calculating the difference between the initial potential and any another point ( $i$ ) on each curve, it is possible to measure the deviation of the ISE response for that particular point ( $i$ ) for both the standard ( $\Delta E_{Std}$ ) and the Lithol Rubin ( $\Delta E_{LR}$ ) curves. The change in calcium ion concentration in the Lithol Rubin solution  $\Delta c_{LR}$  can then be calculated with the following equation:

$$\Delta c_{LR} = F c_{LR,0} \left( 10^{\frac{\Delta E_{LR} - \Delta E_{Std}}{0,0296}} - 1 \right) \quad \text{where} \begin{cases} F = \text{Dilution factor} \\ c_{LR,0} = \text{Initial Lithol Rubin conc.} \end{cases} \quad (1)$$

The mathematical development of Equation (1) is given in Appendix. Negative  $\Delta c_{LR}$  values indicate a reduction of the calcium concentration and an uptake of calcium by Lithol Rubin molecules while positive  $\Delta c_{LR}$  values indicate an increase of the calcium concentration or a release of calcium by Lithol Rubin molecules.

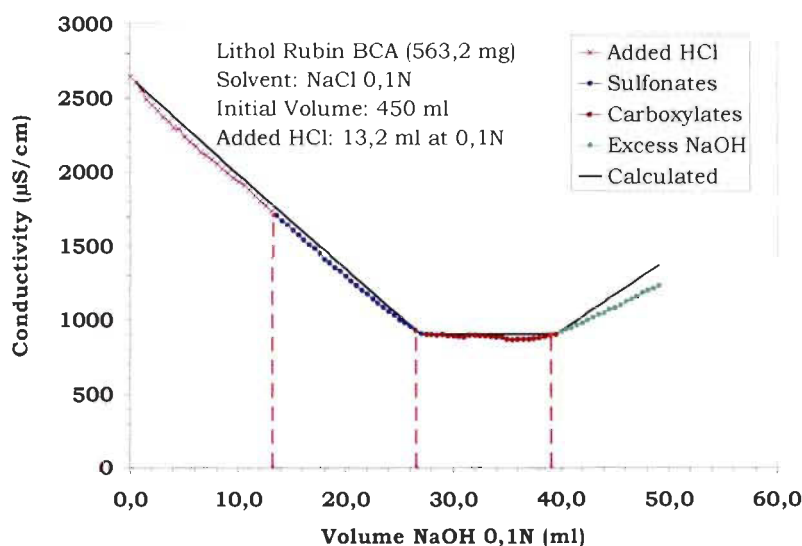
## RESULTS AND DISCUSSION

Before any experiments could be realized with the pigment, it was necessary to characterize it. The amount of calcium and the number of sulfonic and carboxylic acid functions in our sample were measured.

The total amount of calcium in the pigment, measured by ICP-OES, was found to be 7,65% w/w. This is much less than the 9,42% w/w theoretical value that is given by the mass fraction of calcium in the Lithol Rubin molecule. Several other metal ions have been analyzed. Among them, only sodium was present in significant concentration (1,1% w/w). The concentration of all other metals (K, Mn, Mg, Al, Fe and Cu) was below 100 ppm. Insoluble material, accounting for around 1,4% w/w of the sample mass, was also found after the acidic digestion of the pigment. The amount of calcium found indicated that the pigment did not contain any excess calcium. Assuming that the remaining mass of the pigment was composed of divalent Lithol Rubin ions, there was even not enough calcium to neutralize all the negatively charged acidic groups.

Let's now turn our attention to sulfonic and carboxylic acids. These were measured by conductometric titration. Figure 2 shows the titration of protonated Lithol Rubin with sodium hydroxide. The curve is divided in three parts. The first descending line corresponds to the neutralization of the excess HCl added before the titration and to sulfonic groups. The horizontal line represents the neutralization of carboxylic acids and, finally, the ascending line shows the accumulation of sodium hydroxide after the endpoint of the titration. Making the required calculations, we found that the pigment contained 2,38 mmol/g of sulfonic acids and 2,22 mmol/g of carboxylic acids. These two numbers should have been equal since the molecule contained similar amounts of these two acids. Unfortunately, there was not enough data available to determine if the two results were significantly different. However, if we assume that the pigment is 87,2% pure, as it is claimed by the supplier, we obtain an experimental to theoretical ratio of 0,927 for calcium. This is in accordance with the ratio found for carboxylic acids (see Table 1). The amount of sulfonic acids was overestimated probably because of the presence of a small amount of another type of strong acid in the pigment. Table 1

summarizes results obtained for the characterization of the Lithol Rubin BCA sample used in this study.



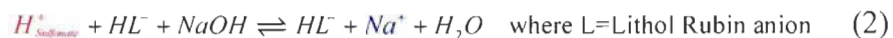
**Figure 2. Conductometric titration curve of protonated Lithol Rubin with sodium hydroxide**

To confirm that the observed changes in conductivity were really due to the expected neutralization reactions and accumulation of ions, a theoretical curve was computed and is showed as a solid black line in Figure 2. The total conductivity of a solution is a function of the molar conductivity and the molar concentration of each ion present. However, it is only necessary to take into account ions whose concentration should change after each addition of titrant to calculate the theoretical curve shown in Figure 2.

**Table 1. Characterization of the Lithol Rubin BCA sample: Calculated and experimental chemical composition**

	Calcium (% w/w)	Calcium Corrected for purity (% w/w)	Sulfonates (mmol/g)	Carboxylates (mmol/g)
Theoretical	9,42	8,22	2,36	2,36
Experimental	7,65	7,65	2,38	2,22
Exp. / Theo.	0,812	0,927	1,01	0,941

In the first part of the curve, the descending line, free  $H^+$  ions coming from either added hydrochloric acid or the dissociation of sulfonic acids are neutralized by the addition of sodium hydroxide. By calculating the expected change in concentration for each ion, it was possible to obtain the net change in conductivity after each addition of titrant. For the neutralization of sulfonic acids, and other strong acids which might be present in the pigment, the calculated value is  $-32,6 \mu S/cm$  and corresponds to the following reaction:



The experimental value we found was  $-32,3 \mu S/cm$ . For this first part, calculated and measured conductivity values are in good agreement.

The central horizontal line indicates that no change in conductivity occurs during the neutralization of carboxylic acids. In the original method developed for the titration of pulp fibers, this constant conductivity was explained by the fact that, as carboxylic acids are neutralized, sodium ions replacing hydrogen ions were immobilized near the fiber-water interface (where carboxylic acid groups are located). The same phenomenon seems to occur with Lithol Rubin. The divalent anionic form of the pigment acts like pulp fibers. Sodium ions are immobilized near the anion, probably between the two acidic groups, and cannot contribute to the total conductivity of the solution. The corresponding neutralization reaction can be expressed as:



Conductivity measurements in the horizontal part of the curve were very constant. The average value was  $881 \mu S/cm$  with a coefficient of variation of only 1,4%.

Finally, in the ascending part of the curve, sodium hydroxide should accumulate in the solution. This should have given a conductivity increase of  $+24,5 \mu S/cm$  with each addition of titrant. However, the experimental value was only  $+17,1 \mu S/cm$ . The smaller increase could be attributed to calcium hydroxide precipitation at high pH values (higher than 10) that were reached near the end of the titration.

In summary, the characterization of the Lithol Rubin sample showed that the pigment was around 94% pure on a weight basis. For calcium, this translates into a 87,2% w/w purity. The remaining mass was composed of unidentified organic and inorganic material. Finally, the pigment was well washed. We did not find any excess calcium.

### Effect of pH

The effect of pH on the solubility of calcium is well known. Most of the work done on calcium release by the magenta pigment was based on the fact that as pH is lowered, calcium solubility in water increases displacing the equilibrium shown in Equation (4) to the right:



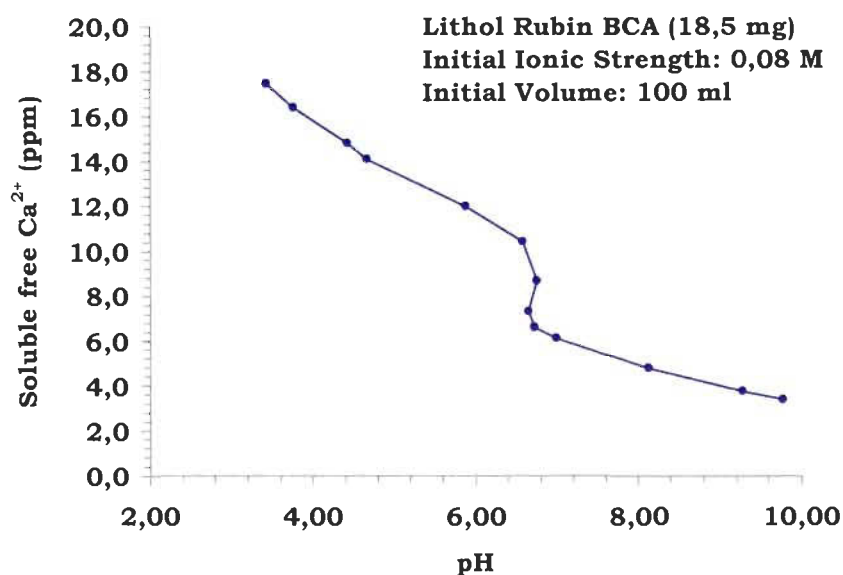
However, it is also important to take into account the time needed to reach a new equilibrium when pH is changed. As an example, when measuring the ISE response at low pH, it was necessary to wait for 30 to 45 minutes to reach a stable reading. However, as the pH increased, the equilibrium was reached much faster (within five minute). In general, the calcium concentration was overestimated when measurements were taken before equilibrium conditions. This problem will be discussed in more details in the next section.

Our results indicated that the effect of pH was as expected: as the pH lowered, the dissociation of Lithol Rubin increased resulting in a higher concentration of free calcium ions (Figure 3). Similar results were obtained by Braun (1985) for the acidic part of the curve (below pH 7). In our study, we have increased pH to higher values to determine the effect of neutral wetting solutions.

The ionic strength of the solution that was used to obtain the curve shown in Figure 3 was adjusted to 0,08M. In consequence, the addition of titrant (sodium hydroxide) did not influence significantly neither the ionic strength of the solution nor the response of the ISE.



Between pH 7 and 10, the maximum calcium concentration is controlled by the solubility of calcium hydroxide since no other precipitating cations are present. In a real wetting system, other anions that can cause the precipitation of calcium are present (e.g. citrates, phosphates). The increase in calcium in this range is explained by the fact that the total concentration of free  $\text{Ca}^{2+}$  is lower than that of calcium hydroxide. The sudden increase in free calcium at pH 7 may be caused by the important increase in calcium solubility near this pH value. At pH 7, 65% of the total calcium has already been released from Lithol Rubin. The remaining calcium was slowly released as the pH was further lowered.

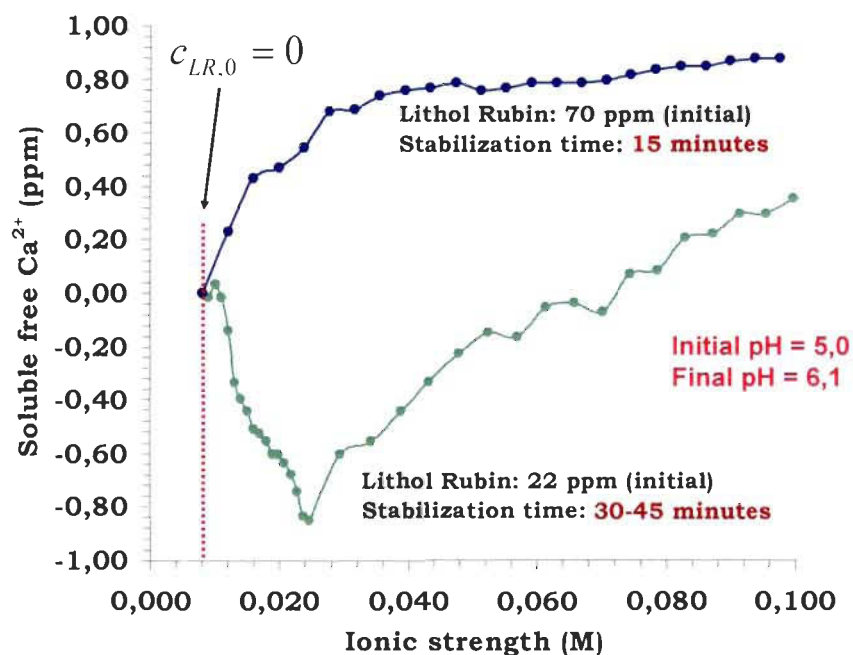


**Figure 3. Calcium release from Lithol Rubin with pH**

### **Effect of ionic strength**

The variation of the calcium concentration with ionic strength was calculated with Equation (1). Results are shown in Figure 4. Two different Lithol Rubin concentrations have been studied: 22 ppm and 70 ppm. It is important to note that different stabilization times were used for each concentration. In the case of the 70 ppm solution, which was first obtained, the stabilization time was relatively short (15 minutes) between additions of ionic strength adjuster. The pH was relatively stable along each experiment. For example, in the case of the 70 ppm curve, the pH went from 5,0 to 6,1. According to

Figure 3, the calcium release in that pH range should be less than 10% of the total calcium available. Variations observed in Figure 4 are much larger than that value. In consequence, these variations really represent the effect of ionic strength.



**Figure 4. Effect of ionic strength on calcium release or uptake by Lithol Rubin at two different concentrations**

It was also relatively difficult to measure the initial calcium concentration of both standard and Lithol Rubin solutions. The initial calcium concentration of Lithol Rubin solutions ( $c_{LR,0}$ ), which appears in Equation (1) above, was required to calculate the variation of the calcium concentration in these solutions. Because of this problem, the value of  $c_{LR,0}$  was arbitrarily set to 0 at an ionic strength of 0.008M. In consequence, concentrations shown in Figure 4 are not actual concentrations. The amount of calcium that was initially present in solutions was ignored. This explains the presence of negative concentrations.

For the 70 ppm solution, a 15 minute stabilization time was used. Under these conditions, calcium was gradually released from Lithol Rubin at the lower ionic strength until a stable concentration was reached. In the case of the low Lithol Rubin

concentration (22 ppm), much longer stabilization times (30-45 minutes) were used. Under these conditions, a different behavior was observed. Very low ionic strength prevented calcium dissociation, calcium uptake was observed. However, at higher ionic strength, the trend was reversed and a release of calcium was observed. Unlike the 70 ppm curve, the 22 ppm curve did not level off, at least below 0,1 M ionic strength. This means that more calcium could be released at higher ionic strength. We could not propose any theoretical explanation for the minimum observed on the 22 ppm curve.

## **CONCLUSIONS**

The potential contamination of the blanket and the wetting solution system by calcium ions present in the magenta pigment was evaluated. The effect of pH and ionic strength on the release or uptake of calcium by a Lithol Rubin sample has been determined. A conductometric titration combined with ICP analyses showed that the pigment used in this study contained approximately 94% Lithol Rubin and no excess calcium. ISE measurements showed that high ionic strength and low pH conditions, which are frequently present on web offset commercial presses, promote the dissociation of the Lithol Rubin-calcium complex. Even though the time needed to reach equilibrium between variations of pH and ionic strengths was relatively long, especially at lower pH and ionic strengths, the magenta pigment could constitute a significant source of calcium. The presence of anions forming insoluble compounds with calcium on a real offset press would accentuate the release of calcium. In conclusion, the magenta pigment can certainly promote the formation of deposits on blankets and in the wetting solution system.

## **ACKNOWLEDGMENTS**

The authors want to thank Dr Mohamad Roumani, Josée Doucet and Michel Paquin for their technical help. The financial support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and Ciba Corporation was also greatly appreciated.

## LITERATURE CITED

- Braun, F. E., Studies of offset inks – The effect of pigments on the formation of emulsions, Am. Ink Maker 63(2):26-48 (1985).
- Katz, S., Beatson, R.P. and Scallan, A.M., The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps, Svensk Papperstidning 87(6):R48-R53 (1984).

## APPENDIX

The ion selective electrode used in this work is a membrane electrode that is permeable to calcium ions. The potential across the membrane is given by the Nernst equation:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left( \frac{\gamma_A c_A}{\gamma_B c_B} \right) \quad (A1)$$

Where  $A$  refers to calcium ions in the bulk solution and  $B$  refers to calcium ions in the membrane inner solution. In the case of calcium ISE, calcium ions activity inside the membrane is constant so  $\gamma_B c_B$  is a constant. Keeping the ionic strength below 0,1M, we can use the Debye-Huckel equation to calculate the activity coefficient of calcium ions in the bulk solution ( $\gamma_A$ ) leaving only the calcium concentration unknown. Therefore, the potential difference ( $\Delta E$ ) between initial conditions ( $\gamma_0 c_0$ ) and a certain addition of ionic strength adjuster ( $\gamma_i c_i$ ) at standard temperature and pressure is given by:

$$\Delta E_i = 0,0296 \times \log \frac{\gamma_i c_i}{\gamma_0 c_0} \quad (A2)$$

The difference between  $\Delta E_i$  values for a standard Ca solution and a Lithol Rubin solution of similar ionic strengths can be expressed as:

$$\Delta E_{i,LR} - \Delta E_{i,Sld} = 0,0296 \times \log \left( \frac{\gamma_{LR,i} c_{LR,i}}{\gamma_{LR,0} c_{LR,0}} \times \frac{\gamma_{Sld,0} c_{Sld,0}}{\gamma_{Sld,i} c_{Sld,i}} \right) \quad (A3)$$

In the case of the standard calcium solution, we are adding known amounts of ionic strength adjuster to a solution of known initial concentration in  $\text{Ca}^{2+}$ . In consequence, the calcium concentration of the standard solution can be calculated with:

$$c_{Std,i} = \frac{V_0}{V_0 + V_{ISA}} c_{Std,0} = F c_{Std,0} \quad \text{where } F = \text{dilution factor} \quad (\text{A4})$$

Some simplifications can be done to Equation (A3):  $\gamma_{LR,0}$  and  $\gamma_{Std,0}$  are equal to 1 since they are measured a solution with an ionic strength close to 0. We can also assume that  $\gamma_{LR,i}$  and  $\gamma_{Std,i}$  are similar at any ionic strength. Substituting  $c_{Std,i}$  with Equation (A4), applying those to Equation (A3) and rearranging to isolate  $c_{LR,i}$  :

$$c_{LR,i} = F c_{LR,0} 10^{\frac{\Delta E_{LR} - \Delta E_{Std}}{0.0296}} \quad (\text{A5})$$

We know that the calcium concentration in the Lithol Rubin solution during the titration ( $c_{LR,i}$ ) will be equal to the initial concentration (adjusted for the dilution factor) plus the amount released or taken up by Lithol Rubin  $\Delta c_{LR}$  :

$$c_{LR,i} = F c_{LR,0} + \Delta c_{LR} \quad (\text{A6})$$

It is important to note that no calcium precipitation occurs at the studied pH values. Substituting Equation (A6) in Equation (A5) and solving for  $\Delta c_{LR}$  :

$$\Delta c_{LR} = F c_{LR,0} \left( 10^{\frac{\Delta E_{LR} - \Delta E_{Std}}{0.0296}} - 1 \right) \quad (\text{A7})$$

This last equation is valid because when  $\Delta E_{LR} - \Delta E_{Std} = 0$  , we obtain  $\Delta c_{LR} = 0$  . It is also important to note that even if  $c_{LR,0}$  is not measured accurately, only the absolute value of  $\Delta c_{LR}$  will be affected. The negative or positive sign associated to the value will still indicate accurately the release or uptake of calcium by Lithol Rubin.

## Conclusions générales

Dans la revue de littérature, il y a plusieurs facteurs impliqués dans la formation du plaquage dans la lithographie offset. Chacun de ces facteurs influence le niveau du plaquage dans un travail d'impression. Étant donné que les facteurs peuvent varier, certes, les niveaux d'accumulation peuvent aussi varier. En général, il s'agit d'un amalgame de matériaux qui se transmet aux blanchets suite à de nombreuses interactions complexes. Ces interactions se produisent dans la pince au niveau de la plaque/blanchet et/ou blanchet/substrat (papier) au cours de l'impression offset. Dans cette thèse, nous avons travaillé avec quatre facteurs influents, la solution de mouillage, le papier, l'encre et le blanchet. Notre recherche a montré que le temps de contact de quelques secondes entre ces facteurs a été largement suffisant pour causer des variations physico-chimiques statistiquement significatives pour produire un plaquage.

Dans cette thèse, nous avons étudié les causes du plaquage de manières différentes. Nos résultats ont montré que les interactions entre la solution de mouillage, LWC et SC auraient un grand impact sur la formation du plaquage. En effet, la solution de mouillage, LWC et SC avaient subi de grandes variations soit au niveau de leurs compositions chimiques ou de leurs structures.

Par exemple, sous un temps d'interactions typique entre la solution de mouillage à pH 4.5, LWC et SC, le carbonate de calcium a été complètement dissout de SCA+ et LWC, néanmoins, dans une moindre mesure avec la solution de mouillage à pH 7. En plus, des variations importantes au niveau de la rugosité et la porosité. Ces variations surfaciques peuvent provenir de la dissolution du carbonate de calcium, l'adsorption des agents tensioactifs, gonflement des fibres et, peut-être, au détachement des particules kaolin à la fois sous l'effet des agents tensioactifs et la force ionique qui règne dans la solution de mouillage. Sachant que la chimie de surface, la porosité et la rugosité affectent énormément la fixation de l'encre. Cet environnement laisse les matières faiblement attacher. Ce qui favorise leur détachement par le tirant élevé de l'encre offset.

LWC et SC sont alors des sources potentielles de calcium. Les interactions entre la solution de mouillage, LWC et SC est une voie de contamination de la solution de mouillage, puis l'accumulation de matières indésirables sur le blanchet. En fait, une interaction de quelques secondes a suffi pour la solution de mouillage de dissoudre plusieurs matières chimiques de LWC et SC. Ensuite, des précipitations se sont immédiatement déclenchées dans les résidus. Après un certain temps, des dépôts se sont formés dans les résidus. Les analyses avec ICP-OES ont révélées que ces dépôts se composent de plusieurs métaux, en l'occurrence, le calcium et le sodium, et quelques traces d'autres métaux. En outre, la spectroscopie infrarouge a mis en évidence des bandes de carbonate de calcium amorphe et le carbonate de citrate précipité dans les dépôts. Cependant, nous croyons que ces dépôts se composent en majorité de carbonate de calcium amorphe du fait de la rapidité des précipitations dans les résidus. Les formes les plus stables du carbonate de calcium nécessitent beaucoup plus de temps de réaction.

Donc, la solution de mouillage peut agir comme un électrolyte. Nous approchons ces mécanismes aux effets de la force ionique et les agents tensioactifs présents dans la solution de mouillage. Dans les résidus issus des interactions, une fraction de calcium peut rester soluble en solution dépendant de la solubilité des précipités en milieu acide ou neutre. Dans ce cas, le calcium soluble en présence d'autres métaux pourrait augmenter la conductivité dans la solution de mouillage. En conséquence, l'équilibre eau/encre pourrait être affecté. Dans cet état, une forte probabilité existe pour accumuler les substances indésirables sur les blanchets. Nous notons également que la densité et la viscosité des résidus n'ont aucun impact sur la formation du plaquage.

Enfin, les charges sont des composants essentiels dans la fabrication de papier. Les pigments ultrafins produisent des pores ultrafins. Ces matières induisent des variations importantes dans les propriétés du papier telles que le bouffant, la porosité, la rugosité et la perméabilité.

D'autre part, dans notre étude du pigment magenta, le risque de contamination du blanchet et du système de la solution de mouillage par des ions calcium présent dans ce pigment a été évalué. L'effet du pH et la force ionique sur la libération ou l'absorption du

calcium par un échantillon de la molécule Lithol Rubin ont été déterminés. Un dosage conductimétrique associé à des analyses ICP-OES a montré que le pigment magenta utilisé dans l'étude contenait environ 94% de Lithol Rubin et aucun excès de calcium. Les mesures effectuées par l'électrode ISE ont montré que la force ionique élevée et des conditions de faible pH, qui sont fréquemment présentes sur les rotatives offset commerciales, peuvent promouvoir la dissociation du calcium du complexe du Lithol Rubin-Calcium. Même si le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre les variations de pH et les forces ioniques a été relativement long, en particulier pour réduire le pH et les forces ioniques, le pigment magenta pourrait constituer une source importante d'ions calcium. La présence d'anions formant des composés insolubles avec le calcium sur une presse offset réelle pourrait accentuer la libération de calcium. Enfin, le pigment magenta peut certainement favoriser la formation de dépôts sur les blanchets et dans le système de la solution de mouillage.

Le carbonate de calcium, communément appelé le calcaire, se trouve dans l'eau naturelle. Dans une pareille situation, puisque les imprimeurs utilisent l'eau du robinet pour diluer la solution de mouillage concentrée, il est préférable qu'ils utilisent l'eau déminéralisée. Sinon, il faut installé un système de traitement d'eau pour assurer une solution de mouillage uniforme et non contaminée. Connaissant que la dureté naturelle de l'eau possède une force ionique non nulle due à la présence de sels dissous. Cela peut affecter d'une manière significative les propriétés de la solution de mouillage.

Le refroidissement de la solution de mouillage sera avantageux. Ce processus peut réduire la force de cohésion, le tirant d'encre offset et l'émulsion encre/eau. Cependant, il faut prendre en considération l'augmentation de la viscosité de l'encre.

L'optimisation des paramètres de base est indispensable pour développer des propriétés désirées du papier. Afin de réduire les dépôts résultant des interactions sur le blanchet, la surface du papier devrait être traitée par l'amidon pour fortifier un tel papier. La connaissance de l'humidité du papier, le niveau d'encollage interne, le lissé de surface et la porosité s'avèrent très nécessaires afin d'accomplir une bonne impression. L'utilisation des niveaux plus élevés de liants synthétiques en papier et dans les



couchages pourrait aussi fortifier le réseau fibreux en lui donnant une certaine résistance au cours de l'impression offset.

D'autres facteurs ont été développés pour que le PCC soit tolérant à l'effet nocif du pH de la solution de mouillage. Le développement des technologies de traitement chimique de surface peut générer des améliorations en impression offset. Le traitement chimique de surface des papiers supercalandrés et couché léger devrait apporter beaucoup d'amélioration sur les performances d'impression offset. Par exemple, l'alginate de sodium qui est un additif de surface commun, utilisé pour améliorer les propriétés de la formation du film des classiques surfaces contenant l'amidon. Quand l'alginate de sodium est appliqué à des surfaces contenant de l'amidon à un papier contenant 5-25% de charges en PCC, il a été noté une remarquable amélioration de la résistance aux solvants avec une grande réduction de la porosité. Cet effet s'explique par la formation d'un alginate de calcium insoluble sur la surface du papier.

Enfin, la course à la qualité n'a pas de ligne d'arrivée et le progrès continue. Le professeur François Brouillette a préféré que nous arrêtions nos recherches à ce stade afin qu'il passe le flambeau à d'autres étudiants.